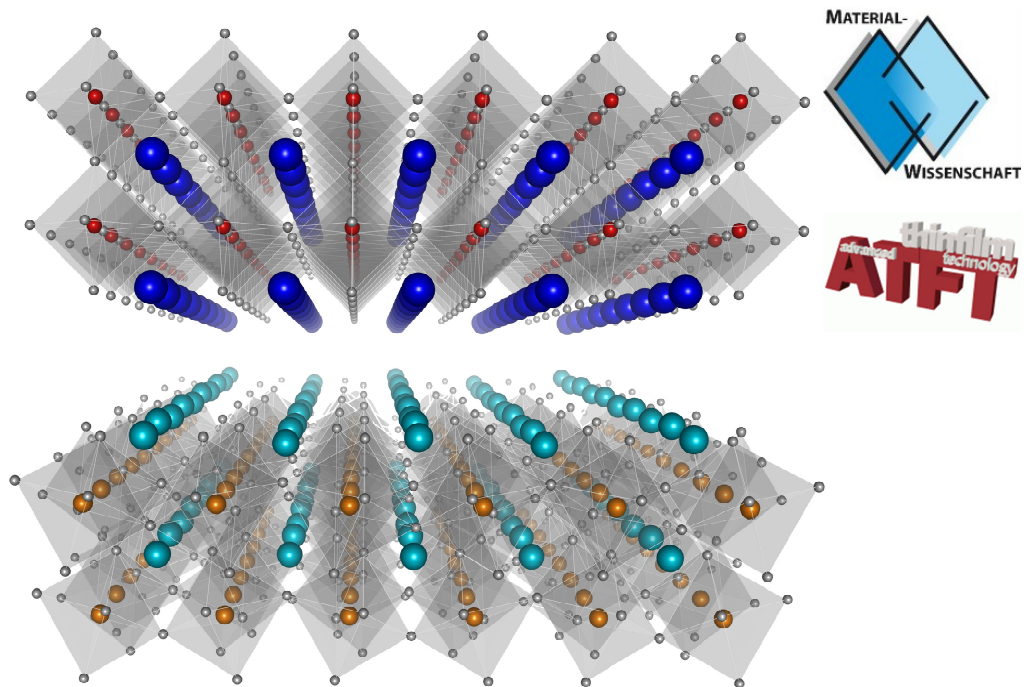

Hochleitfähiges SrMoO_3 : Vom Schichtwachstum zur Anwendungseignung

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Aldin Radetinac aus Novi Pazar (Serbien)



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Hochleitfähiges SrMoO₃: Vom Schichtwachstum zur Anwendungseignung

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Aldin Radetinac aus Novi Pazar (Serbien)

1. Gutachten: Prof. Dr. Lambert Alff
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Donner

Tag der Einreichung: 14. September 2016
Tag der Prüfung: 02. Dezember 2016

Darmstadt 2017 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-60052

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/6005>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung - Nicht-kommerziell - Keine Bearbeitung - 4.0 International
CC BY-NC-ND
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>



Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden das Schichtwachstum, mittels gepulster Laserdeposition (PLD), sowie eine Vielzahl an physikalischen Eigenschaften der hochleitfähigen Verbindung SrMoO_3 (SMO) untersucht, um eine Anwendungseignung als Bodenelektrode in funktionellen Bauteilen der Mikroelektronik (vor allem Varaktor) und als transparente, elektrisch leitfähige Elektrode abzuschätzen. Dazu konnten Trends für das epitaktische Wachstum von SMO in Bezug auf die Variation der Prozessparameter Temperatur, Gasatmosphäre, Druck, Energiedichte, Gasfluss und Pulsrate, beim Wachstum auf GdScO_3 (GSO) Substraten, ermittelt werden. Es konnte gezeigt werden, dass das Wachstum in verschiedenen reduzierenden Atmosphären, wie Ultrahochvakuum (UHV), Argon, und einer Mischung aus Wasserstoff und Argon, bei sorgfältiger Optimierung prinzipiell zu vergleichbaren Schichtqualitäten führt. Aus den ermittelten Trends ließen sich Vor- und Nachteile der jeweiligen Atmosphäre für das Schichtwachstum von SMO ableiten. Homogene Schichten mit geringen Defektkonzentrationen konnten somit reproduzierbar, über eine große Spanne an Schichtdicken, abgeschieden werden. Optimierte SMO Schichten zeigten den bislang geringsten veröffentlichten spez. Widerstand einer dünnen Oxidschicht von $\approx 20 \mu\Omega\text{cm}$. Der geringe Widerstand beliebt auch unter Wechselstrom bei Frequenzen bis 20 GHz nahezu konstant. Sehr dünne SMO Schichten zeigten eine hohe Transparenz, insbesondere im nahen UV-Bereich, bei geringen Schichtwiderständen. Transparenz und Leitfähigkeit waren kaum von der Mikrostruktur der Schichten abhängig, sodass polykristalline und texturierte SMO Schichten vergleichbare Eigenschaften aufwiesen. Des Weiteren wurden sowohl die Grenzfläche von SMO zu GSO als auch die Oberfläche eingehend untersucht, was die Herstellung epitaktischer BST/STO/SMO/STO/GSO Heterostrukturen ermöglichte. Diese zeigten sehr scharfe Grenzflächen und geringe Defektdichten. Eine Eignung, im Sinne einer technologischen Realisierbarkeit der Verwendung von SMO für diverse Anwendungen, konnte daher im Rahmen der Arbeit nachgewiesen werden. $\mu\Omega$

Abstract

In this work, the film growth of the highly conductive compound SrMoO_3 (SMO) was investigated by pulsed laser deposition (PLD). Furthermore, a variety of physical properties of SMO was determined to estimate the usability as ground electrode in functional microelectronic components (especially varactors) and as transparent, electrically conductive electrode. Trends for the epitaxial growth of SMO in relation to process parameters such as temperature, gas atmosphere, pressure, energy density, gas flow and pulse rate, for growth on GdScO_3 (GSO) substrates could be identified. It could be shown, that growth in different reducing atmospheres such as ultra-high vacuum (UHV), argon and a mixture of hydrogen and argon in principle leads to comparable qualities when carefully optimized. Advantages and disadvantages of the respective atmosphere for the SMO film growth could be derived from the determined trends. Homogeneous layers with low defect concentrations could thus be reproducibly grown across a wide range of film thicknesses. The so far lowest published resistivity for a thin oxide layer of $\approx 20 \mu\Omega\text{cm}$ could be obtained for optimized SMO films. In addition, it could be shown that the low resistivity remained almost constant under alternating current (AC) for frequencies up to 20 GHz. Very thin layers of SMO showed a high degree of transparency, especially in the near UV range, thereby displaying low film resistances. Transparency and resistivity were hardly dependent on the microstructure of the layers, so that polycrystalline SMO and textured films exhibited comparable properties. Moreover, both the interface of SMO to GSO and the surface were studied in detail, which enabled the growth of epitaxial BST/STO/SMO/STO/GSO heterostructures. These heterostructures showed very sharp interfaces and low defect densities. In summary, the suitability of SMO for various applications, in terms of technological feasibility, could therefore be demonstrated within the scope of this work.

Inhaltsangabe

1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlagen	6
2.1	Perowskite.....	6
2.1.1	Struktur und Eigenschaften von Perowskiten.....	6
2.1.2	Strontiummolybdate.....	9
2.1.3	Bariumstrontiumtitanate	14
2.2	Grundlagen des Dünnschichtwachstums	14
2.3	Grundlagen zu Beugungsphänomenen.....	17
2.4	Elektrische Leitung und optische Eigenschaften von Metallen	19
2.5	Metall/Halbleiter-Grenzflächen	22
3	Methoden und Experimentelles	25
3.1	Schichtwachstum.....	25
3.1.1	Gepulste Laserdeposition (PLD) und Wachstumsparameter.....	25
3.1.2	Substrate	27
3.2	Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenstrahlung	28
3.2.1	Röntgenbeugung (XRD)	29
3.2.2	Röntgenreflektometrie (XRR).....	32
3.3	Elektronenbeugung.....	33
3.3.1	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	34
3.3.2	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED)	34
3.4	Photoelektronenspektroskopie (PES)	37
3.4.1	PES mittels Röntgenstrahlung (XPS)	38
3.4.2	PES mittels UV-Strahlung (UPS)	41
3.5	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM)	41
3.6	Rastertransmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie (STEM und EELS)	42
3.7	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	42
3.8	Elektrische Messungen.....	43
3.8.1	Bestimmung des spezifischen Widerstands	43
3.8.2	Hochfrequenzmessungen	45
3.9	Optische Messungen	47
3.10	Simulation.....	48
4	Ergebnisse und Diskussion.....	50
4.1	Experimentelle und analytische Vorarbeiten im Rahmen der Arbeit	50
4.1.1	Targetherstellung	50
4.1.2	Substratpräparation.....	52

4.1.3	Intensitätsstabilität der verwendeten RHEED Anlage	53
4.1.4	Anpassung der Mo 3d Rumpfniveauspektren aus XPS Messungen	55
4.2	SrMoO ₃ Schichtwachstum	56
4.2.1	Direkte Epitaxie von SrMoO ₃ auf GdScO ₃	56
4.2.2	Einfluss von SrTiO ₃ -Zwischenschichten auf GdScO ₃ -Substraten auf das Wachstum von SrMoO ₃	60
4.2.3	Vergleich des Wachstums von SrMoO ₃ in unterschiedlichen reduzierenden Atmosphären (UHV, Ar, H ₂ +Ar)	65
4.2.4	Wachstum von SrMoO ₃ unterschiedlicher Dicke	73
4.3	Ober- und Grenzflächeneigenschaften der SrMoO ₃ Schichten	77
4.3.1	Oxidation der SrMoO ₃ Oberfläche	77
4.3.2	Wachstum von (Ba,Sr)TiO ₃ - Schichten auf SrMoO ₃ und deren Auswirkung auf die Oxidationsstabilität	78
4.3.3	<i>In situ</i> Photoelektronenspektroskopie einkristalliner SrMoO ₃ Schichten	83
4.3.4	SrTiO ₃ /SrMoO ₃ Grenzfläche	89
4.4	Elektrische und optische Eigenschaften von einkristallinen SrMoO ₃ Schichten	96
4.4.1	Spezifischer Widerstand bei Gleichstrom (DC)	96
4.4.2	Spezifischer Widerstand bei Wechselstrom (AC)	99
4.4.3	Optische Eigenschaften	103
4.5	Wachstum und Eigenschaften von SrMoO ₃ Schichten auf MgO- und Al ₂ O ₃ - Substraten	108
4.5.1	Wachstum und Mikrostruktur von SrMoO ₃ auf MgO, Al ₂ O ₃ und GdScO ₃ Substraten	109
4.5.2	Vergleich optischer und elektrischer Eigenschaften von SrMoO ₃ auf MgO, Al ₂ O ₃ und GdScO ₃ Substraten	111
4.6	SMO-basierte Heterostrukturen für die Varaktoranwendung	112
4.6.1	Wachstum und Kristallstruktur	113
4.6.2	Grenzflächen	114
5	Zusammenfassung und abschließende Wertung	117
6	Ausblick	122
	Anhang	VII
	Abbildungsverzeichnis	IX
	Tabellenverzeichnis	XVI
	Literaturverzeichnis	XVIII
	Danksagung	XXXI
	Lebenslauf	XXXII

1 Einleitung und Motivation

Oxide mit Perowskitstruktur (ABO_3) zeigen elektrische Transporteigenschaften von metallisch leitfähig (z.B. $SrRuO_3$) über halbleitend (z.B. $BaSnO_3$) bis hin zu paraelektrisch (z.B. $SrTiO_3$) oder ferroelektrisch (z.B. $BaTiO_3$) bei Raumtemperatur [1-3]. Die Vielfalt an möglichen Elementen, die in diesen Strukturen kristallisieren können, ermöglicht dabei diese große Spannbreite an Eigenschaften [3,4]. Viele dieser Eigenschaften lassen sich, aufgrund derselben Struktur und oft ähnlicher Gitterkonstanten der Materialien, in Form von Schichten zu epitaktischen Heterostrukturen kombinieren [4]. Dadurch können Bauteile, wie z. B. Transistoren [5] oder Varaktoren [6], für Anwendungen in elektronischen Schaltkreisen realisiert werden.

Das Strontiummolybdat ($SrMoO_3$, SMO) ist das bislang leitfähigste Oxid mit Perowskitstruktur [7], dessen spezifischer Widerstand von $5,1 \mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur mit vielen Metallen vergleichbar ist. Obwohl ein großes Interesse an hochleitfähigen Perowskiten wie SMO besteht, verhindern erschwerte Synthesebedingungen, aufgrund des thermodynamischen Verhaltens von SMO [7,8] und damit einhergehender Inkompatibilität mit einer Vielzahl an stabilen funktionalen, oxidischen Perowskiten, bisweilen einen klaren Nachweis der Anwendungseignung von SMO.

Dies gab Anlass, die Synthese, sowie die physikalischen Eigenschaften und die Kompatibilität von SMO zu funktionalen oxidischen Perowskiten im Hinblick auf potenzielle Anwendungen in Form von dünnen Schichten und Heterostrukturen zu untersuchen.

Anwendung als Bodenelektrode in Perowskit-basierten Varaktoren

Aufgrund der sehr hohen Leitfähigkeit weist SMO vor allem ein Potenzial für die Nutzung als *Elektrodenmaterial für Perowskit-basierte elektronische Bauteile* auf. Dies trifft insbesondere für abstimmbare Komponenten für Hochfrequenzanwendungen im Gigahertz-Bereich zu, wie im Folgenden näher erläutert wird.

Für die Realisierung abstimmbarer Komponenten haben sich drei Technologien bewährt, die sich im industriellen Einsatz befinden: der ferroelektrische Varaktor, die Kapazitätsdiode (PIN- oder Varaktor-Diode) und mikroelektromechanische Systeme (MEMS). Einige Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Technologien sind in Tabelle 1-1 zusammengefasst. Für Varaktoren hat sich das paraelektrische Perowskit $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST) als *state-of-the-art* abstimmbares Dielektrikum etabliert. Viele Bemühungen fokussierten sich darauf, dünne möglichst einkristalline Schichten von BST auf metallischen Schichten herzustellen [9-12]. Auf Metallen wie Platin oder Gold ist dies jedoch trotz erheblichem Aufwand und Kosten nur bedingt möglich. Aufgrund der inkompatiblen Kristallstruktur von Metallen (Elektrode) und

Perowskiten (Dielektrikum), weist die Funktionsschicht viele strukturelle Defekte auf. Insbesondere Korngrenzen führen zu Leckströmen und erfordern dicke Schichten, was die Energieeffizienz, aber auch die Performanz der Bauteile erheblich schmälert [13,14].

Tabelle 1-1: Zusammenfassung der Vor- und Nachteile aktueller Technologien zur Herstellung von Varaktoren [15,16].

Technologie	Vorteile	Nachteile
MEMS	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Linearität, • Sehr großer Frequenzbereich > 10 GHz 	<ul style="list-style-type: none"> • Störanfällige Mechanik, insb. bei hohen Leistungen, • Kontinuierliche Steuerbarkeit sehr aufwendig, • Hohe Steuerspannungen
PIN-Diode/ Varaktordiode	<ul style="list-style-type: none"> • Monolithische Integrierbarkeit, dadurch einfache und kostengünstige Herstellung 	<ul style="list-style-type: none"> • Leistungsbeschränkung, • Große Verluste durch Ansteuerung
BST-Varaktor Dünnschicht	<ul style="list-style-type: none"> • Kompaktes und günstiges Bauteil • Mittlere Steuerspannungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Beschränkungen in der Frequenz • Akustische Resonanzen
BST-Varaktor Dickschicht	<ul style="list-style-type: none"> • Kompaktes und günstiges Bauteil • Hohe Leistungsverträglichkeit 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Steuerspannungen, • Polykristallin, dadurch höhere Verluste

Eine Möglichkeit, diese Probleme zu beseitigen, ist die Verwendung von metallisch leitfähigen oxidischen Materialien mit ähnlicher Kristallstruktur wie das Funktionsmaterial BST. Dadurch könnten dünnere BST-Schichten mit erheblich reduzierter Defektdichte hergestellt werden, was ebenfalls eine Verbesserung der Funktionalität des BST bedeuten würde [17]. Da die Leitfähigkeit der üblicherweise verwendeten hochleitfähigen Perowskit-Materialien wie z. B. SrRuO_3 um ca. ein 100-faches geringer ist als die von Gold, konnte sich dieser Ansatz nicht durchsetzen [18]. Die Leitfähigkeit der Elektroden hat einen erheblichen Einfluss auf die Gesamtverluste der Komponenten für Mikrowellenschaltkreise, weshalb die Nutzung von leitfähigen Oxidmaterialien für Anwendungen in der Mikrowellentechnik bisher als nicht realisierbar galt [19]. Wie ein Vergleich der Gitterkonstanten a und spezifischen Leitfähigkeiten ρ einiger potenzieller Elektrodenmaterialien in Abbildung 1-1 zeigt, ist SMO jedoch ein aussichtsreicher Kandidat. Die wesentlichen Vorteile einer erfolgreichen Realisierung von BST/SMO-Varaktoren sind:

- eine einfache Geometrie,
- kostengünstige Materialien,
- geringe Grenzflächenrauheit, was dünne Funktionsschichten ermöglicht und damit geringe Steuerspannungen,
- geringe Defektdichte im BST, was zu niedrigen dielektrischen Verlusten und damit hohem Gütefaktor führt,

- nicht vorhandene bzw. geringe akustische Resonanzen unterhalb 6 GHz durch Schichten vergleichbarer Kristallstruktur und Dichte,
- geringere Leckströme durch homogene Grenzflächen.

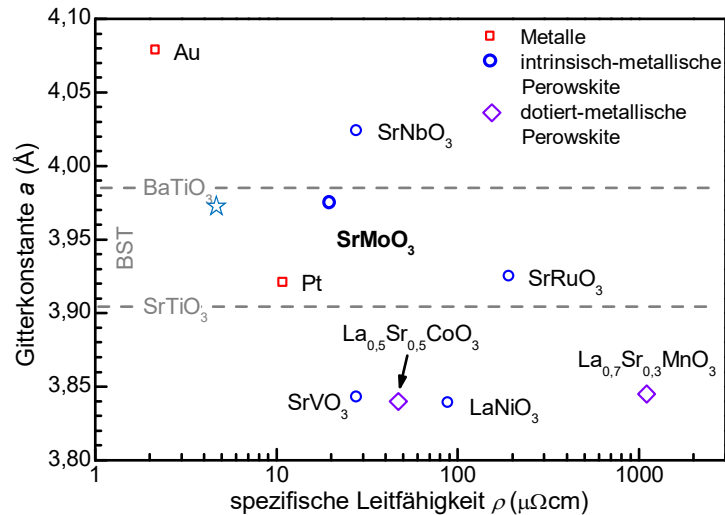


Abbildung 1-1: Vergleich von kubischer oder pseudokubischer Gitterkonstante a und spezifischer Leitfähigkeit ρ potenzieller Elektrodenmaterialien für BST basierte Varaktoren. Zusammenstellung aus Schichtdaten [1,7,20-25]. Der blaue Stern zeigt die Eigenschaften von SMO Einkristallen [7].

Weitere potenzielle Anwendungen

Des Weiteren kann SMO als **transparent leitfähiges Elektrodenmaterial** (*engl.* transparent conducting electrode, TCE), vor allem im nahen UV-Bereich eingesetzt werden. Dies wurde von Mizoguchi *et al.* vorgeschlagen, da ein transparentes Fenster im Bereich 2,5 bis 3,5 eV aus der Analyse der elektronischen Struktur bestimmt wurde [26]. Aufgrund mangelnder Probenqualität, konnte allerdings eine tatsächliche Eignung von derselben Gruppe nicht nachgewiesen werden [27]. Weiterhin bietet die Stabilität des SMO in reduzierenden Atmosphären einen guten Ausgangspunkt für die Verwendung als **Anodenmaterial in oxidischen Festkörper-Brennstoffzellen** (*engl.* solid oxide fuel cell, SOFC). Die Anwendung als Anodenmaterial ist ein wachsendes Forschungsfeld, welches in den letzten Jahren viel Interesse geweckt hat [28-36]. Da dies vorrangig für SMO in polykristalliner Form von Interesse ist, wurde die Eignung als Anodenmaterial im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Aufgabenstellung

Zur Einschätzung der Anwendungseignung wird hier die technische Realisierbarkeit der Verwendung von SMO betrachtet. Aspekte der Wirtschaftlichkeit, welche einen industriellen Einsatz bedingen, sind nicht untersucht worden.

Demnach wurden für die technische Realisierbarkeit, und damit den ersten Nachweis der Eignung für die aufgeführten Anwendungen, einige Voraussetzungen definiert, die bis zum Anfangszeitpunkt der Arbeit nicht berichtet wurden:

- (i) Es sollten sowohl dünne als auch dicke Schichten kontrollierbar und reproduzierbar mit hoher Qualität (geringe Mosaizität, glatte Oberflächen, geringer spezifischer Widerstand) abgeschieden werden können.
- (ii) Die thermodynamische und chemische Stabilität und Kompatibilität zu weiteren funktionalen Materialien an der Grenzfläche sollte gegeben sein.
- (iii) Der spezifische elektrische Widerstand der Schichten unter Wechselstrom im Frequenzbereich der Funktionalität potenzieller Bauteile (Varaktoren) sollte vergleichbar sein zum spezifischen elektrischen Widerstand unter Gleichstrom.
- (iv) Die optischen Eigenschaften von Schichten mit hoher Leitfähigkeit sollten kaum von den bereits gemessenen optischen Eigenschaften der Proben mit geringer Leitfähigkeit abweichen.
- (v) Eine Möglichkeit zur einfachen und akkuraten Strukturierung von Heterostrukturen sollte gegeben sein.
- (vi) Eine erfolgreiche Herstellung von epitaktischen Heterostrukturen hoher Kristallqualität sollte nachgewiesen werden.

Diese Arbeit befasst sich gezielt mit der Realisierung dieser Anforderungen. Die wissenschaftliche Herausforderung bestand dabei in der Identifizierung und Beschreibung von Zusammenhängen, Abhängigkeiten und physikalischen Kenngrößen für die erfolgreiche Herstellung und Verwendung von SMO Dünnschichten hoher Leitfähigkeit.

Vorarbeiten und Umsetzung der Arbeit

Zum Anfangszeitpunkt der Arbeit bestanden eigene Vorarbeiten, welche im Rahmen eines Auslandspraktikums am RIKEN Institut in Tokyo (Japan) und einer darauffolgenden Diplomarbeit [37] erarbeitet wurden. Eine erfolgreiche Schichtsynthese mittels gepulster Laserablation (PLD) von SMO im Rahmen des Praktikumsaufenthaltes, konnte in Ar Atmosphäre realisiert werden, und wurde in Ref. [38] veröffentlicht. Die Diplomarbeit befasste sich mit einem Vergleich des Wachstums von SMO Schichten an der TU Darmstadt und am RIKEN Institut, sowie ersten Untersuchungen zu SMO-basierten Heterostrukturen. Die SMO Schichten an der TU Darmstadt konnten jedoch nicht in der gegebenen Zeit zu einer vergleichbaren Qualität optimiert werden. Dennoch konnten durch Untersuchungen des Wachstumsverhaltens von BST auf SMO zum ersten Mal epitaktische Heterostrukturen mit SMO erstellt werden. Aufgrund der geringen Schichtqualitäten enthielten diese jedoch hohe Defektkonzentrationen.

Die Untersuchung und Optimierung des Schichtwachstums von SMO stellte den größten Teil des Arbeitsaufwands dieser Arbeit dar und wurde kontinuierlich vorangetrieben. Es musste mehrmals aufgrund von Veränderungen an der PLD Anlage nachoptimiert werden, wodurch

sich unter anderem auch unterschiedliche Wachstumsparameter für vergleichbare Schichtqualitäten ergaben. Dadurch sind nicht alle hier aufgeführten Untersuchungen an Schichten gleicher Qualität durchgeführt worden. So basieren z. B. die verwendeten Schichten für die ersten Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von SMO (Abschnitt 4.3.2) auf den Prozessparametern wenig optimierter Schichten aus der Diplomarbeit.

Einige Aspekte, wie die Optimierung der BST-Schichten und das chemische Ätzen von SMO, wurden in enger Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. Arzhang Mani durchgeführt. Basierend auf ersten Erfolgen der Schichtoptimierung von SMO und der Realisierung von BST/SMO-Heterostrukturen befasste sich seine Arbeit mit der Herstellung und Charakterisierung von BST/SMO-Varaktoren. Eine Abgrenzung der Arbeiten zu BST/SMO-Heterostrukturen wurde definiert durch die Wachstumsoptimierung sowie grundlegende strukturelle Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit und Charakterisierung von Varaktoreigenschaften im Rahmen der Arbeit von Arzhang Mani.

Messungen und Interpretation der elektrischen Eigenschaften von SMO unter Wechselstrom wurden in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. Arzhang Mani, M.Sc. Mohammad Nikfalazar, Dr.-Ing. Yuljang Zheng und Prof. Dr.-Ing. Rolf Jakoby durchgeführt.

Des Weiteren wurden im Laufe dieser Arbeit vier Bachelorarbeiten betreut, welche sich mit SMO befassen. Die Arbeit von Carola Hahn [39] beinhaltet die Leitfähigkeit von SMO Schichten bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur. Die Messungen der optischen Eigenschaften von SMO Schichten wurden von Karoline Hoyer, unter Anleitung von Dr. Jörg Zimmermann, im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durchgeführt. Eine Studie zur Reproduzierbarkeit von SMO Schichten wurde von Nico Kaiser durchgeführt [40]. Teile seiner Ergebnisse sind in Abschnitt 4.2.3 wiedergegeben. Aleksander Janisek untersuchte die SMO Abscheidung auf MgO Substraten [41]. In Abschnitt 4.5.2 sind wesentliche Ergebnisse aus seiner Arbeit kurz zusammengefasst.

Gliederung der Arbeit

Die Grundlagen zu den verwendeten Materialien, wie die Abscheidung als dünne Schichten und grundlegende physikalische Eigenschaften, werden in **Kapitel 2** beschrieben. Eine Übersicht experimenteller Methoden und Vorgehensweisen ist in **Kapitel 3** gegeben. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Schichtwachstum und Analysen der ermittelten Eigenschaften sind in **Kapitel 4** aufgeführt und diskutiert. Eine Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse ist in **Kapitel 5** gegeben. Einen Ausblick auf weiterführende Studien, aufbauend auf den erarbeiteten Erkenntnissen zu Schichtwachstum und Anwendungseignung von SMO, ist in **Kapitel 6** aufgeführt.

2 Grundlagen

In **Unterkapitel 2.1** werden zunächst oxidische Perowskite, darunter das hochleitfähige SrMoO_3 , eingeführt. Einige Begrifflichkeiten und elementare Prozesse des Dünnschichtwachstums werden in **Unterkapitel 2.2** eingeführt. Grundlegendes zu Beugungsphänomenen ist in **Unterkapitel 2.3** beschrieben. Die Grundlagen zur elektrischen Leitung und optischen Eigenschaften in Metallen sind in **Unterkapitel 2.4** beschrieben. Zuletzt werden Metall/Halbleiter-Grenzflächen in **Unterkapitel 2.5** behandelt.

2.1 Perowskite

Die Materialgruppe, die allgemein als Perowskite bezeichnet wird, ist aufgrund ihrer Vielfalt an physikalischen Eigenschaften von besonderem Interesse für Forschung und Anwendung [3]. Vor allem oxidische Perowskite haben in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung gewonnen; als Funktionsmaterialien in Energiesystemen wie Photovoltaik [42-44], Batterien [45,46] und Brennstoffzellen [47-50] sowie für verschiedenste Anwendungen der Mikroelektronik [5,6,51-53]. Diese Materialien besitzen ähnliche Kristallstrukturen, die auf denselben Strukturtyp zurückzuführen sind.

2.1.1 Struktur und Eigenschaften von Perowskiten

Als „Perowskit“ wurde ursprünglich das Mineral CaTiO_3 (Calciumtitanat) und dessen Kristallstruktur als Perowskitstruktur bezeichnet. Heute umfasst die Bezeichnung Perowskit eine Vielzahl von Verbindungen und Kristallstrukturen, die von dieser prototypischen Kristallstruktur abgeleitet werden konnten. Die einfachste Form der Perowskite (auch „simple Perowskite“ genannt) besitzen die Strukturformel ABX_3 und bestehen aus den zwei Kationen A und B, sowie einem Anion X. Die einfachste Kristallstruktur bilden Perowskite, deren Elemente in einer kubischen Struktur der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221) angeordnet sind.

Wie in Abbildung 2-1 veranschaulicht, gibt es zwei mögliche äquivalente Betrachtungsweisen der kubischen Einheitszelle. Wird das B-Kation im Zentrum der Einheitszelle gewählt, so ergibt sich die Anionenkoordination in Form eines gleichförmigen Oktaeders. Damit ist die Koordinationszahl 6 ersichtlich. Die Koordinationszahl 12 des A-Kations folgt aus der gleichmäßigen Anordnung von 8 Oktaedern, sodass die Anionen einen Kuboktaeder um das A-Kation bilden. Perowskite können, abhängig vom Verhältnis der Ionenradien, von der kubischen Struktur abweichen. Dies kann durch die Abweichung des geometrisch hergeleiteten Goldschmidt'schen Toleranzfaktors (Goldschmidtfaktor) τ von 1 approximiert werden [54].

$$\tau = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.1-1)$$

r_A , r_B und r_X sind hierbei die Ionenradien der Elemente A, B und X in der entsprechenden Koordination.

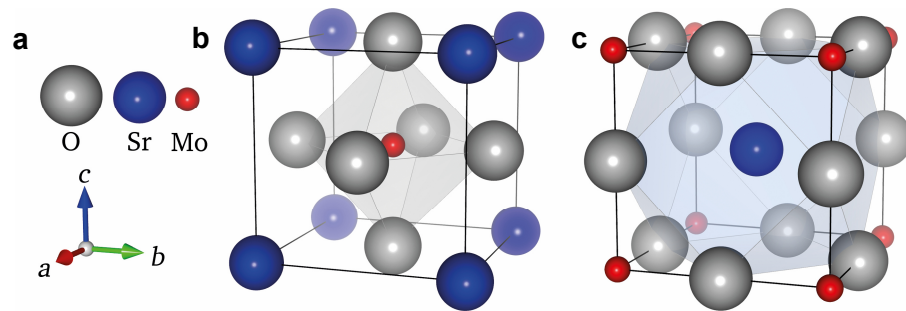


Abbildung 2-1: **a** Elementzuordnung und Koordinatensystem. **a** steht für die [100], **b** für die [010] und **c** für die [001]-Richtung. **b** Darstellung einer Einheitszelle eines kubischen Perowskits mit B im Zentrum. **c** Äquivalente Darstellung einer kubischen Einheitszelle eines Perowskits mit A im Zentrum. Die Koordinationspolyeder sind grau hervorgehoben.

So sind Perowskite in der Regel kubisch, wenn τ zwischen 0,95 und 1,04 liegt. Bei Werten unter 0,95 rotieren und verkippen die Anion-Oktaeder um den Raum besser auszufüllen, was zu einer orthorhombischen Struktur führt. Eine genaue Auflistung aller möglichen Strukturtypen, durch Rotation und Verkipfung der Oktaeder, wurde von Glazer *et al.* [55,56] gegeben. Eine Überarbeitung und Quantifizierung der Rotationen und Verkipfungen wurde von Tamazyan *et al.* [57] vorgeschlagen. Perowskite mit Sauerstoff O als Anion X werden als oxidische Perowskite oder Perowskitoxide (ABO_3) bezeichnet. Sie stellen eine große Untergruppe der Perowskite mit einer Vielzahl an nützlichen physikalischen Eigenschaften dar [58-66]. Diese folgen vorwiegend aus Lagen, Bindungsverhältnissen und elektronischer Struktur der B-Elemente. Einige der grundlegenden Aspekte werden im Folgenden kurz beschrieben:

1. Valenz

In der Regel werden Alkali, Erdalkali und seltene Erden als Elemente für die A-Plätze aufgrund ihres großen Ionenradius gewählt. Diese Elemente besitzen meist nur eine stabile Valenz, z.B. 2+ für Erdalkalimetalle. Durch die vorgegebene Valenz des Sauerstoffs von -2 müssen die Kationen im Perowskit zusammen eine Valenz von +6 aufweisen. Als B-Elemente dienen vorwiegend Elemente der Übergangsmetalle, die häufig mehrere stabile oder metastabile Valenzzustände zulassen. Dies gibt die Möglichkeit, durch eine angemessene Wahl von A- und B-Elementen in einem Perowskit dem B-Element eine durch die Struktur vorgegebene Valenz aufzuzwingen, um auf 6+ zu kommen. Dadurch können vor allem auch Valenzzustände stabilisiert werden, welche in binären Verbindungen der Elemente instabil sind.

2. Bindung zwischen B-Element und Sauerstoff

Die Bindungen der B-Kationen zu den Sauerstoffionen haben erheblichen Einfluss auf die elektronische Struktur der Verbindungen. Durch die oktaedrische Koordination des B-Elementes durch die Sauerstoffionen werden die $d_{t_{2g}}$ und d_{e_g} -Orbitale der B-Kationen,

durch Überlappung und Hybridisierung energetisch aufgespalten, was allgemein als Kristallfeldaufspaltung bekannt ist und auf die Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldtheorie zurückzuführen ist [67]. Zudem können Verzerrungen der Oktaeder, abhängig von der Kristallstruktur, zu weiteren Aufspaltungen der t_{2g} und e_g Niveaus führen was als Jahn-Teller Effekt bekannt ist [68]. Dies führt zu einer Vielzahl möglicher Verteilungen der Elektronen auf die hybridisierten d -Orbitale abhängig vom gewählten B -Element und seiner Valenz. Des Weiteren wird dies durch Rotation und Verkipfung der Sauerstoffoktaeder und damit Änderung der Bindungswinkel stark beeinflusst, was wiederum erhebliche Auswirkungen auf die elektronische Struktur haben kann. Ein gutes Beispiel sind Nickelate, die einen strukturinduzierten Metall-Isolator-Übergang aufweisen [25,69-71].

3. Chemische Ordnung der B -Kationen in Mehrfachperowskiten

Durch Wahl und chemische Ordnung mehrerer B -Elemente in Mehrfachperowskiten können geordnete magnetische Zustände induziert werden [72-75].

4. Ladungstransfer, Ladungsordnung und delokalisierte Elektronen

Eine für Perowskite besonders interessante Möglichkeit bietet die Mischung von A -Kationen unterschiedlicher Valenzen, um den B -Kationen Mischvalenzen aufzuzwingen. Durch die Bindung zu den Sauerstoffionen können Elektronen zwischen den B -Plätzen wandern, welches als Ladungstransfer bezeichnet wird. Dies kann unterdrückt werden, wenn sich die Elektronen im Material ordnen und unbeweglich werden, um die Gesamtenergie reduzieren [76]. Manche Übergangsmetallelemente zeigen auch eine Senkung der Gesamtenergie durch starke Delokalisierung der Elektronen ohne benötigte Mischvalenzen, wie es in den Verbindungen der Elemente der dritten bis siebten Nebengruppe (V - Co Gruppe) üblich ist [77].

5. Strukturelle Verzerrungen

Die Kristallstruktur der Perowskite und die damit verbundene Lage der B -Kationen in den Sauerstoffoktaedern haben nicht nur unmittelbare Auswirkungen auf die elektronische Struktur des Materials. Auch bei B -Kationen in Edelgaskonfiguration, die keine Elektronen in den d -Orbitalen aufweisen, hat die Lage im Oktaeder große Auswirkungen auf das elektrische Materialverhalten. Die Lage innerhalb des Oktaeders ist sehr instabil, was zu großen Auslenkungen bei geringen elektrischen Feldern führt. Dies erzeugt einen starken Dipol innerhalb der Einheitszelle, welcher das elektrische Feld verstärkt. Somit können diese Perowskite sehr hohe Dielektrizitätszahlen von über 1000 aufweisen, wie in $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ [78]. Des Weiteren können durch tetragonale, orthorhombische oder rhomboedrische Verzerrungen nicht zentrosymmetrische Kristallstrukturen, oder mehr als eine stabile Position der B -Kationen, im Sauerstoffoktaeder erzeugt werden, was zu pyro- und piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften führt [79].

Diese Zusammenhänge, folgend aus einem Strukturtyp, bieten eine Vielzahl möglicher Kombinationen von Elementen zu Verbindungen mit besonderen Eigenschaften. Dies kann zudem erweitert werden zu Kombinationen mehrerer Verbindungen in dünnen Schichten, um neue Funktionalitäten zu erhalten. Durch die strukturelle Ähnlichkeit der Materialien können epitaktische, d.h. am Kristallgitter angepasste und orientierte epitaktische Multilagen-Schichtsysteme (Heterostrukturen) hergestellt werden. Eine einfache Möglichkeit stellt das Wachstum von Perowskiten verschiedener Funktionalitäten in klar abgegrenzten Schichten zu Heterostrukturen dar, um eine Gesamtfunktionalität zu erhalten. Durch die epitaktische Bauweise können die Funktionalitäten der einzelnen Schichten maximiert werden. Solche epitaktische oxidische Heterostrukturen werden im Englischen als „all-oxide-devices“ (Volloxidbauelemente) bezeichnet. Des Weiteren können durch die periodische Anordnung unterschiedlicher Perowskitschichten in Überstrukturen neue Funktionalitäten entstehen [58,80]. Solche Überstrukturen können teilweise zu ganz neuen synthetischen Materialien gezählt werden, weil deren Eigenschaften stark von den Ursprungsverbindungen oder Mischungen der Verbindungen abweichen. Ebenfalls neue Funktionalitäten können sich an den Grenzflächen zwischen zwei Perowskitmaterialien ausbilden, abhängig von den gewählten Verbindungen und der Kristallorientierung der Grenzfläche [59,81,82].

Eine der vielen variierbaren Eigenschaften von Perowskiten ist der spezifische Widerstand. Dieser hängt, wie in [83] beschrieben, von der Anzahl an Elektronen in den *d*-Orbitalen, der Delokalisierung der Elektronen, der interelektronischen Coulomb-Abstoßung und der Elektron-Phonon-Kopplung ab. Die Wechselwirkung und Konkurrenz dieser Effekte führt zu einem weiten Spektrum an elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften und spezifischen Widerständen bei Raumtemperatur in Perowskiten. Die elektrischen Transporteigenschaften der Verbindungen reichen von isolierend wie z.B. in LaAlO_3 , über halbleitend in z.B. BaSnO_3 [2] bis hin zu metallisch wie in SrRuO_3 [84] und LaNiO_3 [25]. Das bisher leitfähigste oxidische Perowskit in einkristalliner Form ist SrMoO_3 [7], welches im Folgenden genauer beschrieben wird.

2.1.2 Strontiummolybdate

Im Jahr 1955 wurden zum ersten Mal die Phasen der Strontiummolybdate von Scholder und Brixner beschrieben [85]. Darin werden das oxidierte SrMoO_4 (SMO4) mit Mo(VI)-Wertigkeit und das reduzierte SrMoO_3 (SMO) mit Mo(IV)-Wertigkeit als stabile Phasen der stöchiometrischen Mischungen von Strontium und Molybdän beschrieben.

Struktur

In Abbildung 2-2 sind schematisch die Strukturen der der Strontiummolybdate wiedergeben.

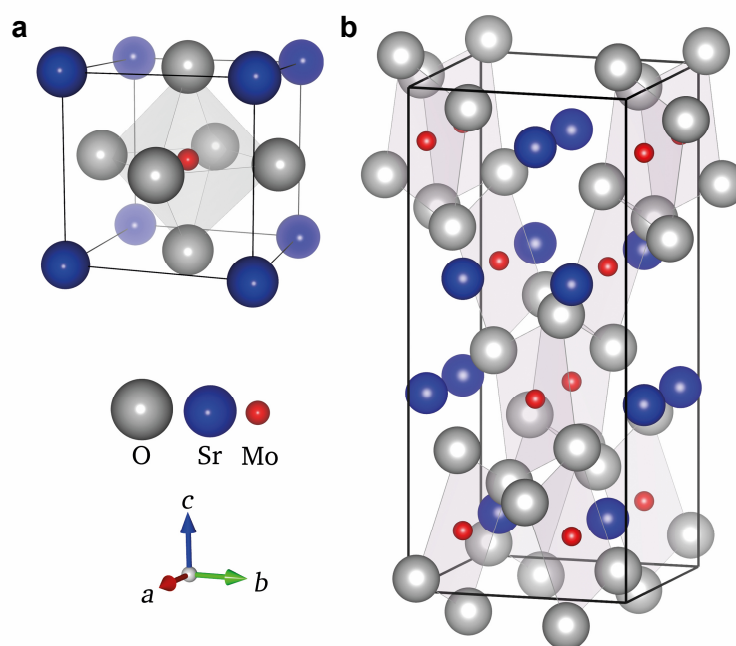


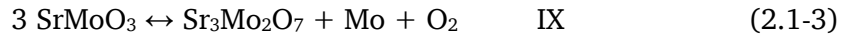
Abbildung 2-2: **a** Einheitszelle des kubischen SrMoO_3 . **b** Einheitszelle des tetragonalen SrMoO_4 . Die grauen Polyeder verdeutlichen die Sauerstoffkoordination des Molybdäns in den jeweiligen Strukturen.

Eine Verfeinerung der Struktur der höherwertigen Phase SrMoO_4 wurde mittels Neutronenbeugung durch Gürmen *et al.* gegeben [86]. SrMoO_4 kristallisiert in einer tetragonalen Scheelit-Struktur der Raumgruppe 88 ($I4_1/a$) mit den Gitterkonstanten $a = 5,394(4) \text{ \AA}$ und $c = 11,43 \text{ \AA}$. SrMoO_3 wurde ebenfalls durch Neutronenbeugung von Macquart *et al.* [87] strukturell charakterisiert. Bei Raumtemperatur weist es eine kubische Perowskitstruktur der Raumgruppe 221 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) auf mit einer Gitterkonstanten von $3,976(3) \text{ \AA}$ auf, was im Einklang mit der verfügbaren Literatur steht [26,88-94]. SMO zeigt zwei strukturelle Phasenübergänge: Bei 260-270 K, zur tetragonalen Raumgruppe 140 ($I4/\text{mcm}$) mit den Gitterkonstanten $a = 5,616(5) \text{ \AA}$ und $c = 7,952(4) \text{ \AA}$, sowie bei 130-140 K, zur Raumgruppe 74 (Imma) mit den Gitterkonstanten $a = 5,608(9) \text{ \AA}$, $b = 7,931(0) \text{ \AA}$ und $c = 5,624(7) \text{ \AA}$.

Thermodynamische Stabilität

Die Synthese der beiden Phasen des Strontiummolybdates wurde mehrfach eingehend untersucht [89,90,93,95-97]. Steiner und Reichelt [8] haben die Ergebnisse zusammengefasst und eine umfangreiche Analyse der Phasenübergänge erstellt. In Abbildung 2-3 sind das P - T -Diagramm und das ternäre Phasendiagramm für das System Sr-Mo-O abgebildet. An dieser Stelle ist anzumerken, dass lediglich die Phasenübergänge um SMO für diese Arbeit von Bedeutung sind, weshalb nur diese genauer ausgeführt werden. Es bestehen zwei Gleichgewichtsreaktionen, die für SMO unmittelbar relevant sind:





Aus den Gleichgewichtsreaktionen folgt bei geringen Abweichungen der Stöchiometrie eine Phasenumwandlung der SrMoO_3 Phase in drei mögliche Mischungen aus SrMoO_3 , SrMoO_4 , $\text{Sr}_3\text{Mo}_2\text{O}_7$ und Mo , wie in Abbildung 2-3 **b** veranschaulicht.

Aus Abbildung 2-3 **a** ist ersichtlich, dass die relevanten Gleichgewichtsreaktionen bei niedrigeren Sauerstoffdrücken liegen, als der Übergang von MoO_2 zu Mo . Dies wurde bereits von Kamata *et al.* [90] beobachtet. Sie konnten zeigen, dass ternäre Verbindungen von Mo die thermodynamische Stabilität der Mo^{6+} und Mo^{4+} Zustände erweitern. Des Weiteren konnte eine Abhängigkeit der Stabilisierung von der Größe der Kationen gezeigt werden. Demnach wird durch größere Kationen die Stabilisierung verstärkt. Im Vergleich der Erdalkalimetalle bedeutet dies für die Stärke der Stabilisierung $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$. Da die oxidierte Phase SrMoO_4 ebenso stabilisiert wird, werden geringere Sauerstoffpartialdrücke für den Mo^{4+} Zustand benötigt, was die Synthese von SMO erheblich erschwert. Für das thermodynamische Gleichgewicht wird ein Sauerstoffdruck von ca. 10^{-20} Torr bei 700°C [92] benötigt, was deutlich geringer ist als für die binären Verbindungen $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ von ca. 10^{-10} Torr bei 700°C [98].

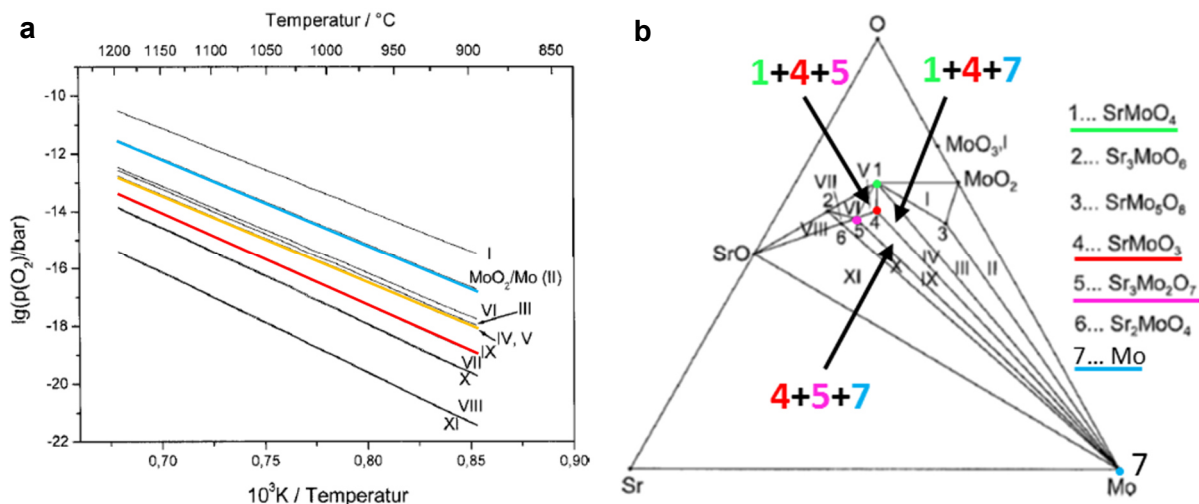


Abbildung 2-3: **a** P - T -Diagramm für das System Sr-Mo-O ; relevante Gleichgewichte sind farblich unterlegt und mit römischen Zahlen gekennzeichnet. **b** Das dazugehörige ternäre Phasendiagramm bei 1000°C , in dem SMO und die Phasen, die damit im Gleichgewicht stehen, farblich und durch Zahlen gekennzeichnet sind. Beides sind modifizierte Versionen von Abbildungen aus [8].

Elektrische Transporteigenschaften

Nagai *et al.* haben den bisher einzigen Bericht über SMO-Einkristalle verfasst, die bei einem Sauerstoffdruck von ca. 10^{-22} Torr bei 1700°C hergestellt wurden [7]. Sie berichten über den niedrigsten spezifischen Widerstand eines Oxids von $5,1 \mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur. Der spezifische Widerstand von keramischen Proben liegt typischerweise bei $\approx 80\text{-}140 \mu\Omega\text{cm}$ [88,90,91,94] und zeigt keine auffälligen Änderungen beim Durchlaufen der strukturellen Phasenübergänge. Die Erhöhung von nahezu 1-2 Größenordnungen gegenüber dem Einkristall

kann auf Streuung der Leitungselektronen an Korngrenzen und Defekten zurückgeführt werden. Die Elektronendichte kann bei Annahme von 2 Elektronen pro Einheitszelle zu $N \approx 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden [27].

Dünnschichtwachstum

Das Dünnschichtwachstum von SMO wurde mehrfach untersucht [27,38,99-101]. Dabei wurden verschiedene Ansätze zur Schichtsynthese verfolgt. In Tabelle 2-1 sind diese vergleichend aufgeführt. Es sind zwei Auffälligkeiten zu erkennen. Zum einen wurden unabhängig von der Atmosphäre die optimalen Temperaturen für das PLD Wachstum in allen Fällen in einem kleinen Temperaturbereich von 600-650 °C gefunden. Zum anderen scheint die benötigte optimale Energiedichte bei höheren Drücken ebenfalls höher zu sein. Auch die Wahl des Substrates scheint ein ebenso wichtiger Faktor zu sein. Diese Auffälligkeiten werden im Rahmen der Ergebnisdiskussion nochmals aufgegriffen.

Tabelle 2-1: Vergleich der Literatur zu SMO Dünnschichtwachstum. E_D bezeichnet die Energiedichte, P den Druck, T die Temperatur und ρ den spezifischen Widerstand.

Methode	Atmo- sphäre	Substrate	E_D J/cm ²	P mTorr	T °C	ρ μΩcm	Lit.
PLD	O ₂	STO	1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	650	117	[100,101]
PLD	Argon	GSO	1,6	1	600	29	[38]
PLD	H ₂ (+Ar)	STO/ LAO	1,8	200	610	68	[99]
Sputtern	Ar+H ₂	Glas	-	-	500	>1000	[27]

Elektronische Struktur

Die hohe Leitfähigkeit des SMO folgt aus mehreren Zusammenhängen. Lee *et al.* haben eine systematische Untersuchung der Änderung der elektronischen Struktur, ausgehend von SrZrO₃, einer $4d^0$ Verbindung ohne Elektronen in den d -Bändern, bis SrRhO₃, einer $4d^5$ Verbindung mit fünf Elektronen, durchgeführt [102]. Sie stellten zwei grundlegende Unterschiede zu Verbindungen der 3 d -Elemente fest:

- (i) Die Ladungstransferenergie ist deutlich größer in $4d$ -Verbindungen
- (ii) Die Kristallfeldaufspaltung ist ungefähr doppelt so groß in $4d$ -Verbindungen

Dies basiert auf der Ausdehnung der $4d$ -Orbitale und dadurch großen Breite der $4d$ -Bänder im Vergleich zu den $3d$ -Bändern [103]. Aufgrund der hohen Kristallfeldaufspaltung der d -Orbitale werden nur die $d_{t_{2g}}$ -Bänder gefüllt, was die Bandstruktur beim Befüllen kaum verändert. Da sich beim SMO nur zwei Elektronen in den $4d$ -Orbitalen des Molybdäns befinden, werden die $d_{t_{2g}}$ -Bänder zu 2/6 gefüllt, was zu einer vergleichsweise hohen Elektronendichte bei geringer Coulomb-Abstoßung führt. Es ergibt sich eine Elektronenleitung und durch die hohe Ladungstransferenergie eine erhöhte Delokalisierung der Elektronen. Dadurch kommt es zu

weniger Streuung zwischen Elektronen in s - und d -Bändern. Zusätzlich zeigt SMO moderate Mobilitäten sowie Abschirmeffekte und geringe Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Mizoguchi *et al.* haben die elektronische Struktur von SMO an polykristallinen Proben durch Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS, IPES), Energieverlust der Elektronen (EELS), diffuse Reflektivität und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) experimentell untersucht [26]. Darin zeigen sie, dass sich zwei Bänder (bindend und antibindend) aus den zwei Mo $4d$ t_{2g} -Orbitalen und den zwei O $2p$ -Orbitalen bilden, welche besetzt sind wohingegen ein $4d$ t_{2g} -Band sowie die beiden $4d$ e_g -Bänder unbesetzt bleiben. Interband Übergänge finden bei Energien von ca. 5 eV statt, durch einen Ladungstransfer von den besetzten bindenden Mo $4d$ t_{2g} und O $2p$ -Bändern in das unbesetzte Mo $4d$ e_g -Band. Des Weiteren konnte durch Elektronenenergieverlustspektroskopie ein Plasmonenverlust bei 1,7 eV beobachtet werden, was ungefähr der Plasmonenfrequenz gleichgesetzt werden kann. Dies ist vergleichsweise niedrig für metallische Verbindungen verglichen mit Metallen wie Al (ca. 15-16 eV) [104]. Es konnte gezeigt werden, dass die Erniedrigung der Plasmonenfrequenz unter anderem aus der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Intrabandübergängen folgt [27].

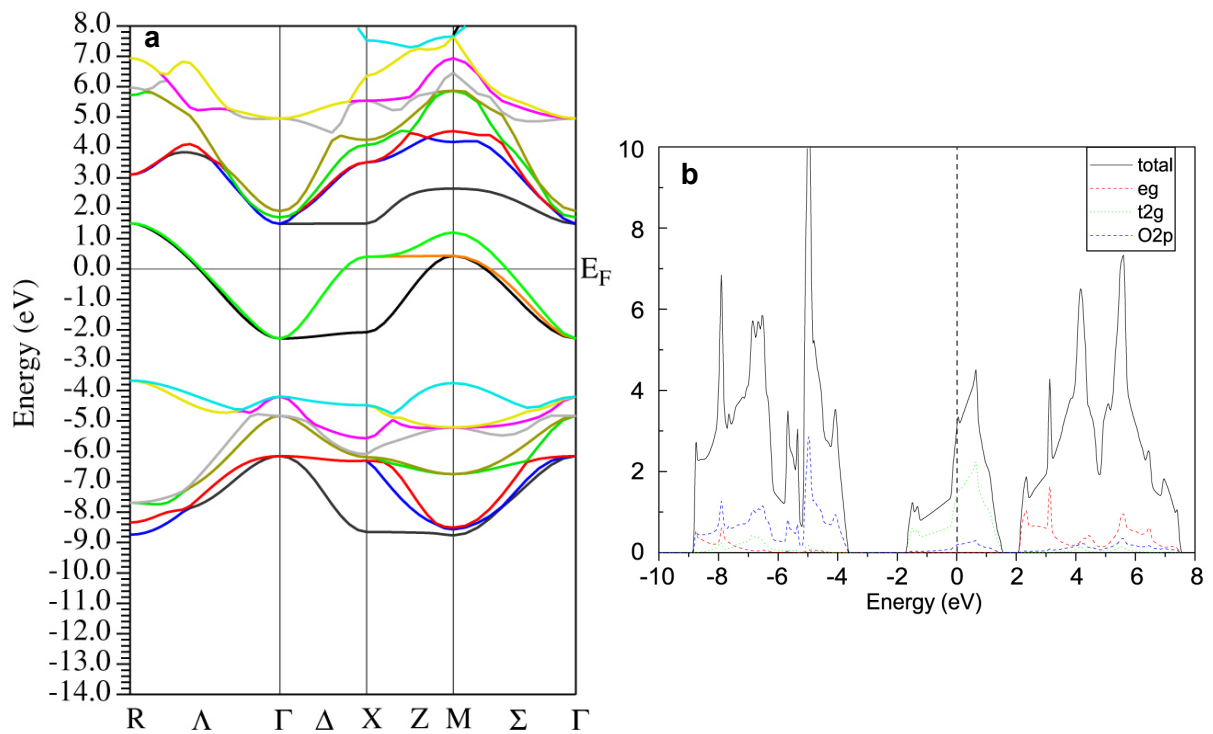


Abbildung 2-4: **a** Bandstruktur sowie **b** totale und partielle Zustandsdichte (DOS) von SMO aus der Bandstrukturechnung mittels lokaler Spin-Dichtenäherung (LSDA) unter Verwendung von WIEN2K aus Ref. [105].

Eine Bandstrukturechnung von SMO wurde erstmals 2012 von zwei Gruppen unabhängig voneinander, im Kontext von induziertem Magnetismus durch A- bzw. B-Kation-Austausch veröffentlicht [105-107]. Die Bandstrukturen sind gleichwertig und entsprechen qualitativ in

beiden Fällen den experimentellen Befunden. In Abbildung 2-4 sind die Ergebnisse der Bandstrukturrechnung aus Ref. [105] wiedergegeben.

2.1.3 Bariumstrontiumtitanate

SrTiO₃ (STO) ist eines der am intensivsten untersuchten oxidischen Perowskite [108-116]. Da vor allem Wachstum und Defektstruktur bekannt sind, wurde es zur Untersuchung und Optimierung von SMO-Grenzflächen verwendet. Es kristallisiert in einer kubischen Perowskitstruktur der Raumgruppe 221 ($Pm\bar{3}m$) bei Raumtemperatur und hat eine Gitterkonstante von 3,905 Å.

Durch Zugabe von **BaTiO₃ (BTO)** zu STO ergibt sich der Mischkristall **(Ba,Sr)TiO₃ (BST)**. Die beiden Komponenten sind dabei über den gesamten Konzentrationsbereich mischbar. Es kristallisiert wie BTO je nach Temperatur in einer paraelektrischen (Raumgruppe $m\bar{3}m$) oder ferroelektrischen ($4mm$, $mm2$, $3m$) Perowskitstruktur. Es wurden in den hier aufgeführten Studien die zwei BST Verbindungen **Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ (BST6)** und **Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO₃ (BST4)** verwendet, sowohl für die Untersuchung des epitaktischen Wachstums auf SMO und die Herstellung von Heterostrukturen, als auch zur Untersuchung der Oxidationsstabilität der einzelnen Schichten. Beide Verbindungen weisen eine kubische Perowskitstruktur der Raumgruppe 221 ($Pm\bar{3}m$) bei Raumtemperatur auf und unterscheiden sich strukturell lediglich in den Gitterkonstanten. BST6 weist eine Gitterkonstante von 3,965 Å und BST4 eine von 3,945 Å auf [117].

2.2 Grundlagen des Dünnschichtwachstums

Die Arbeit befasst sich in hohem Maß mit den Beziehungen zwischen Schichtsynthese und Schichteigenschaften. Die dazu benötigten grundlegenden Zusammenhänge und Begriffe werden in diesem Abschnitt eingeführt und kurz erläutert. Technische Aspekte des Schichtwachstums sowie die Auswirkungen von Prozessparametern auf das Schichtwachstum werden in Abschnitt 3.1.1 beschrieben.

Strukturelle Klassifizierung von Schichten

Dünne Schichten können in verschiedene strukturelle Ordnungszustände untergliedert werden. Dabei wird zwischen Ordnung der Atome (Kristallstruktur) im Kristall bzw. Kristallit (Korn) und der Orientierung von Körnern zueinander (Mikrostruktur) unterschieden. Die Grenzbereiche zwischen Körnern (Korngrenzen) werden hier zunächst nicht betrachtet. Idealerweise ergeben sich vier Grundtypen von Ordnungen:

- *Amorph*, nur Nahordnung der Atome (Ionen), keine abgrenzbaren Körner
- *Polykristallin*, Fernordnung der Atome (Ionen) in den Körnern, statistische Orientierung der Körner zueinander und zum Substrat
- *Texturiert*, Fernordnung der Atome (Ionen) in den Körnern, vorwiegende Orientierung der Körner zueinander und zum Substrat, mehrere Vorzugsorientierungen möglich (je nach Definition ebenfalls als epitaktisch bezeichnet)

- *Epitaktisch*, Fernordnung der Atome (Ionen) in den Körnern, definierte Orientierung der Körner zueinander und zum Substrat, im Idealfall nur eine Orientierung

Bei inhomogenen Schichten sind auch Mischungen der aufgeführten Grundtypen möglich. Das Wachstum von Schichten auf einkristallinen Substraten führt bei vielen Abscheidungsprozessen zur epitaktischen Ausbildung der Kristallstruktur. *Epitaxie* bezeichnet dabei das Schichtwachstum, bei dem sich die Kristallstruktur der Schicht an die Kristallstruktur des Substrates anpasst, sodass genau definierte Relationen zwischen der Orientierung des Substrat-Kristallgitters und des Schicht-Kristallgitters entstehen. Die Vorgabe einer regelmäßigen Anordnung von Atomen durch das Substrat wird dabei auf die Schicht übertragen. Wenn ein Material auf einen Einkristall desselben Materials aufgewachsen wird, so spricht man von *Homoepitaxie*. Im Fall unterschiedlicher Materialien wird dies als *Heteroepitaxie* bezeichnet. Da ein Material bei epitaktischem Wachstum in hohem Maß geordnet wird, ist die Defektdichte innerhalb der Schichten gering. Interpretationen der Auswirkung von struktureller Veränderung auf physikalische Eigenschaften (wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit) werden somit erleichtert.

Heterostrukturen werden hier in der Schreibweise „Schichtmaterial/Substrat“ wiedergegeben. Bei Heterostrukturen mit mehreren Schichten werden diese von der obersten (links) zur untersten bzw. zum Substrat (rechts) aufgeführt (z.B. „Schichtmaterial2/Schichtmaterial1/Substrat“).

Als Notation zur Beschreibung epitaktischer Relationen von Schicht und Substrat werden parallele Ebenenscharen oder Richtungen gleichgestellt. Sind z.B. die (001)-Ebenen von Schicht und Substrat parallel und die [100]-Richtung der Schicht parallel zur [110]-Richtung des Substrates, so wird dies mit $(001)[100]_{\text{Schicht}} \parallel (001)[110]_{\text{Substrat}}$ ausgedrückt.

Elementare Prozesse des Schichtwachstums

Die hier beschriebenen Zusammenhänge basieren auf Ref. [37,118-120]. Das Dünnschichtwachstum kann prinzipiell durch Nukleation an der Oberfläche, gefolgt von drei möglichen anschließenden Wachstumsmechanismen beschrieben werden. Zur Beschreibung der elementaren Prozesse können Atome (oder Ionen, Moleküle) in der Gasphase (Plasmazustand) betrachtet werden, die auf die Oberfläche eines Materials (Substrat) auftreffen. Abbildung 2-5 veranschaulicht einige wichtige Prozesse, die dabei vonstattengehen können. Abhängig von der kinetischen Energie der Teilchen können diese an der Oberfläche adsorbiert oder reflektiert werden. Bei der Adsorption an der Oberfläche sind die Atome zunächst nur durch Van-der-Waals Kräfte gebunden, was als *Physisorption* bezeichnet wird. Bilden sich chemische Bindungen zwischen den adsorbierten Atomen und dem Substrat aus, so wird dies als *Chemisorption* bezeichnet. Die adsorbierten Atome können sich aufgrund der geringen Bindungsenergien an der Oberfläche frei bewegen, was als Oberflächendiffusion bezeichnet wird. Nehmen die adsorbierten Atome Energie in Form von Wärme über das Substrat oder durch Kollision mit anderen Teilchen auf, kann es zur Desorption der Atome kommen. Das

Zusammenfinden mehrerer Atome zu Atomverbunden (Keimen), die untereinander chemische Bindungen ausbilden, wird als *Nukleation* oder *Keimbildung* bezeichnet.

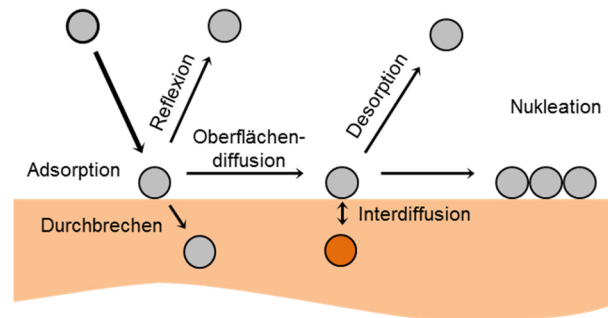


Abbildung 2-5: Darstellung elementarer Prozesse während des Schichtwachstums.

Bei niedrigen Temperaturen wird die Diffusion von gerade abgeschiedenen Atomen (Adatomen) unterdrückt. Bei höheren Temperaturen kann homoepitaktisches Wachstum vollständig beschrieben werden, wenn zwei kinetische Prozesse angemessen berücksichtigt werden. Der erste ist die Nukleation im ersten Stadium der Bildung der Monolage. Er beschreibt die laterale Ausdehnung der wachsenden Schicht, d.h. den Abstand zwischen gebildeten Inseln und deren Größe bei gegebener Oberflächenbelegung. Der zweite Prozess ist die Oberflächendiffusion zwischen den wachsenden Lagen von Adatomen.

Das Wachstum der Nuklei kann durch ein Gleichgewicht der Oberflächenenergien von Substrat γ_S und Schicht γ_F , der Grenzflächenenergie γ_G sowie der Verspannungsenergie U_{mis} (engl. misfit energy) der Kristallgitter beschrieben werden. Eine Minimierung der Gesamtenergie ist dabei die Triebkraft für das jeweilige Wachstum:

$$\gamma_F + \gamma_G + U_{mis} \leftrightarrow \gamma_S \quad (2.2-1)$$

Ist die Verspannungsenergie vernachlässigbar und ist $\gamma_F + \gamma_G$ kleiner als γ_S , so kommt es zum sog. *Frank-van der Merwe Wachstum* (auch als zweidimensionales (2D) Wachstum bezeichnet). Dabei wird das Substrat vollständig vom Material der Schicht benetzt.

Hier sei angemerkt, dass weitere Zusammenhänge für eine exakte Beschreibung des Wachstums dünner Schichten notwendig sind, welche in Ref. [120] näher erläutert werden.

Sind γ_G , γ_F und U_{mis} der Schicht größer als die Oberflächenenergie γ_S des Substrates, so kommt es zu *Volmer-Weber Wachstum* (auch als dreidimensionales (3D) Wachstum oder Inselwachstum bezeichnet). Dies tritt auch ein, wenn die Verspannung sehr gering oder null ist. Dabei bilden sich bevorzugt Inseln, um die Grenzfläche zu reduzieren. Sind γ_G und γ_F der Schicht zunächst kleiner als γ_S , so wird das Substrat vollständig benetzt. Nimmt die Verspannung U_{mis} der Schicht mit weiterem Wachstum zu, sodass die Summe der drei Energien größer als γ_S ist, so kommt es zu Inselwachstum. Dies wird als *Stranski-Krastanov Wachstum* bezeichnet. Weitere Informationen zu den Wachstumsmoden können in Ref. [118] gefunden werden. Die drei Wachstumsmoden sind in Abbildung 2-6 veranschaulicht. Unabhängig vom Wachstumsmodus können während des Wachstums Gitterfehler in der Schicht entstehen.

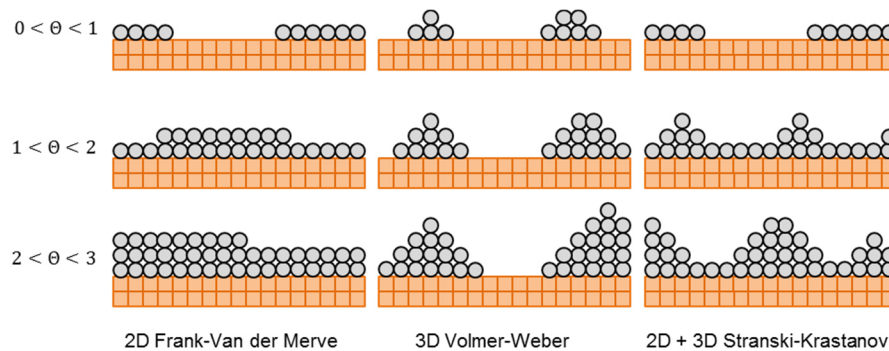


Abbildung 2-6: Schematische Veranschaulichung der drei gängigsten Wachstumsmodi. Θ steht für die Anzahl an abgeschiedenen Monolagen.

Methoden

Um Dünnschichtwachstum zu realisieren, können verschiedenste Methoden verwendet werden. Die gängigsten sind jedoch Abscheidungen aus der Gasphase, welche in physikalische (*engl.* physical vapor deposition, PVD) und chemische (*engl.* chemical vapor deposition, CVD) Gasphasenabscheidung untergliedert werden. Die chemischen Abscheidungsverfahren sind oft sehr stabil und können für große Flächen verwendet werden, jedoch sind diese nur möglich, wenn eine chemische Syntheseroute für das angestrebte Schichtmaterial aus der Gasphase besteht bzw. möglich ist. Für thermodynamisch weniger stabile Materialien oder Materialkombinationen bzw. komplexe Schichtsysteme eignen sich die physikalischen Abscheidungsverfahren. Diese umfassen im Wesentlichen das thermische Verdampfen, die gepulste Laserdeposition (auch gepulste Laserablation oder gepulste Laserabscheidung genannt) (*engl.* pulsed laser deposition, PLD), die Molekularstrahlepitaxie (*engl.* molecular beam epitaxy, MBE) und die Kathodenzerstäubung (Sputtern) [121,122]. Alle aufgeführten Methoden haben eigene Vor- und Nachteile bezüglich Vielseitigkeit, Reproduzierbarkeit, Prozesskontrolle und -variation sowie für die großtechnische Produktion bzw. für die Grundlagenforschung.

Der hier verwendete PLD-Prozess bietet ausreichend Prozessstabilität und eine Vielzahl an variierbaren Prozessparametern für das Schichtwachstum komplexer Materialien (Verbindungen aus vielen chemischen Elementen) und Materialsysteme (Multischichtsysteme aus komplexen Materialien).

2.3 Grundlagen zu Beugungsphänomenen

Die Beugung von Strahlung wird vielseitig für die Strukturaufklärung genutzt. Dabei wird Strahlung durch elastische Streuung an den Elektronenhüllen der Atome bzw. Ionen im Gitter gebeugt. Da für die Beugung Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von Atomabständen benötigt wird, können hochenergetische elektro-magnetische Strahlung (Röntgenstrahlung) oder Materiestrahlung (z.B. beschleunigte Elektronen) verwendet werden.

Diese Zusammenfassung ist aus allgemeinen Lehrbüchern zu dieser Thematik zusammengetragen. Weiterführende Literatur kann unter anderem in Ref. [123-125] für die

Röntgenbeugung und Röntgenreflektometrie sowie in Ref. [126-128] für die Elektronenbeugung gefunden werden.

Für konstruktive Interferenz der Strahlung nach Beugung am Kristallgitter, muss das Bragg'sche Beugungsgesetz erfüllt werden.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.3-1)$$

λ ist die Wellenlänge der Strahlung, θ ist der Beugungswinkel und d_{hkl} ist der Netzebenenabstand. Gleiche Netzebenen können zu Netzebenenschaaren zusammengefasst werden und über ihre reziproken Achsenabschnitte durch die Miller'schen Indizes h , k und l indiziert werden. Jede Netzebenenschar ist durch ihren Netzebenenabstand d_{hkl} und der Richtung ihrer Normalen definiert. Im reziproken Raum ist nach kristallographischer Definition¹ der reziproke Netzebenenabstand g_{hkl} durch Vektoraddition der reziproken Achsenabschnitte gegeben. Für ein orthorhombisches Kristallsystem folgt der Zusammenhang:

$$g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (2.3-2)$$

Ist die Netzebenenschar, die zum Reflex führt bekannt, so können die Gitterkonstanten a , b und c berechnet werden. Der reziproke Gittervektor \vec{g}_{hkl} , der eine Netzebenenschar beschreibt, ergibt sich aus der Richtung der Netzebennormale. Alle Netzebenenschaaren können durch reziproke Gitterpunkte im reziproken Raum repräsentiert werden. Die einfallende Strahlung kann ebenfalls durch einen Wellenvektor \vec{k}_i mit $|\vec{k}_i| = \frac{1}{\lambda}$ im reziproken Raum beschrieben werden. Eine äquivalente Beschreibung des Beugungsgesetzes kann damit durch eine sogenannte Ewald-Kugel im reziproken Raum gegeben werden. Die Ewald-Kugel wird durch Konstruktion einer Kugel mit dem Radius des Betrags des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_i um einen Punkt (Ursprung) des Gitters im reziproken Raum erhalten. Jeder Schnittpunkt eines reziproken Gitterpunktes mit der Ewald-Kugel ergibt einen Beugungsreflex. Durch Einbeziehen des Wellenvektors der gebeugten Röntgenstrahlung \vec{k}_{hkl} kann dieser Zusammenhang wie folgt geschrieben werden:

$$\vec{k}_i + \vec{g}_{hkl} = \vec{k}_{hkl} \quad (2.3-3)$$

Dabei entsprechen \vec{k}_i bzw. \vec{k}_{hkl} den Wellenvektoren der eintreffenden bzw. gebeugten Strahlen und \vec{g}_{hkl} einem reziproken Gittervektor. Unter Vernachlässigung unelastischer Streuprozesse gilt $|\vec{k}_{hkl}| = |\vec{k}_i|$, sodass die Beziehung in die geometrische Konstruktion der Ewaldkugel übersetzt werden kann. Das Beugungsprinzip im reziproken Raum ist in Abbildung 2-7 verdeutlicht. Bei idealen Kristallen ist die Größe der reziproken Gitterpunkte umgekehrt proportional zu den Dimensionen des Kristalls. Ist eine Dimension sehr stark verkürzt, wie bei der Oberflächenbeugung, so verlängern sich die Punkte im reziproken Raum, entlang der

¹ In der Festkörperphysik werden Gittervektoren im reziproken Raum durch den Faktor 2π erweitert.

verkleinerten Dimension, senkrecht zur Kristalloberfläche, zu sogenannten Kristall-Abschnittsstäben (*engl.* truncation rods). Ein Schnitt der Ewaldkugel mit einem Kristall-Abschnittsstab ergibt gleichermaßen einen Beugungsreflex.

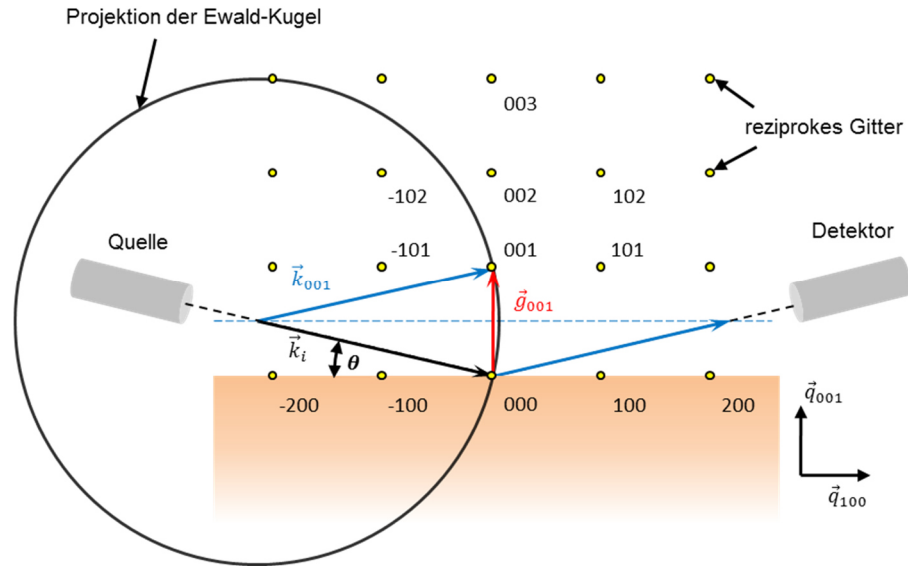


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der geometrischen Zusammenhänge von Quelle, Detektor und Beugung im reziproken Raum.

Die Intensität I_{hkl} eines hkl -Reflexes ist proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors F_{hkl} , welcher die Informationen der Kristallstruktur beinhaltet. Diese folgt aufgrund der Streuung an den Atom- bzw. Ionenhüllen aus der Elektronendichteverteilung $\rho_e(x, y, z)$ in x , y , und z Richtung.

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2.3-4)$$

$$F_{hkl} = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho_e(x, y, z) e^{2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)} dx dy dz \quad (2.3-5)$$

In der Praxis lässt sich die Elektronendichteverteilung $\rho_e(x, y, z)$ durch Form und Position aller Atome in der Elementarzelle ausdrücken (siehe Gleichung (2.3-6)).

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.3-6)$$

Summiert wird über die Anzahl N aller Elemente j mit Atomformfaktor f_j auf der Position x_j , y_j und z_j .

2.4 Elektrische Leitung und optische Eigenschaften von Metallen

Die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften von Materialien sind auf die elektronische Struktur zurückzuführen. Diese hängt wiederum von den Bindungsverhältnissen der Elemente und der Kristallstruktur der resultierenden Verbindung ab. Die folgende

Zusammenfassung der Beschreibung von Transportphänomenen in gut leitfähigen Materialien beruht auf Ref. [129].

Die elektrischen Eigenschaften von Metallen können vereinfacht nach dem Drude-Modell beschrieben werden. Darin werden die Elektronen als freibewegliches Teilchen (Elektronengas) angesehen, welche durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durch Streuung wieder abgebremst werden. Daraus folgt für die spezifische Leitfähigkeit σ bzw. den spezifischen Widerstand ρ :

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \frac{I}{A \cdot E} = \frac{J}{E} = \frac{e^2 \cdot \tau \cdot n}{m_e^*} \quad (2.4-1)$$

Darin ist I der Strom, A der Querschnitt, E das angelegte elektrische Feld, J die Stromdichte, e die Elementarladung, τ die Relaxationszeit, n die Elektronendichte und m_e^* die effektive Elektronenmasse. Die Definition einer effektiven Elektronenmasse beruht auf der Abweichung der Elektronendynamik in Festkörpern im Vergleich zur Bewegung im Vakuum. Die Relaxationszeit beschreibt die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen und hängt von der Art des Streuzentrums ab (z.B. Defekt, Phonon). Es kann eine Mobilität μ_e der Elektronen definiert werden, welche die Relaxationszeit beinhaltet.

$$\mu_e = \frac{e \cdot \tau}{m_e^*} = \frac{\sigma}{e \cdot n} \quad (2.4-2)$$

Für jede Art der Streuung, wie z.B. durch Phononen (Index: e-p), Defekte (Index: d) oder Verunreinigungen (Index: v) im Material, können charakteristische Relaxationszeiten bestimmt werden. Diese führen wiederum zu anteiligen spezifischen Widerständen, deren Summe bei Annahme unabhängiger Streuprozesse den Gesamtwiderstand ergibt. Dies wird auch als Matthiessensche Regel bezeichnet.

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_{ext} + \rho_{int} = \rho_d + \rho_v + \rho_{e-p} \\ \rho_{ext} &= \rho_d + \rho_v = const. \\ \rho_{int} &= \rho_{e-p} = \rho(T) \end{aligned} \quad (2.4-3)$$

Streuprozesse hängen von der Dichte der Streuzentren ab, welche z.B. für Phononen temperaturabhängig sind. Daher wird häufig unterschieden zwischen *intrinsischen* Streuprozessen wie Elektron-Phonon-Wechselwirkung und *extrinsischen* Streuprozessen wie Defekte oder Verunreinigungen. Extrinsische Streuprozesse zeigen wenig Veränderung über große Temperaturbereiche, weshalb die Bestimmung des temperaturabhängigen spezifischen Widerstands vor allem Aufschluss gibt über intrinsische Prozesse. Der Zusammenhang ist in Abbildung 2-8 dargestellt.

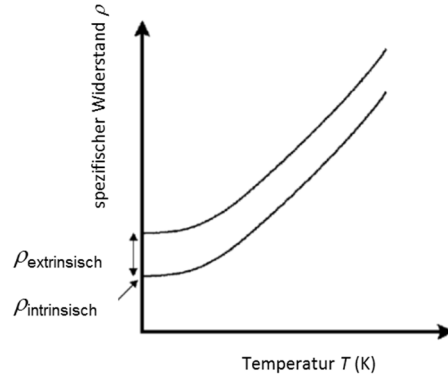


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Metallen mit einer sphärischen Fermifläche und vernachlässigbarer Streuung zwischen Elektronen ist typischerweise gegeben durch die Streuung an akustischen Phononen (Index: e-p,ac) [130].

$$\rho = \rho_{ext} + \rho_{int} = \rho_{ext} + \rho_{e-p,ac} = \rho_0 + C \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (2.4-4)$$

C ist eine Konstante, θ_D ist die Debye-Temperatur und $J_5 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ ist das Standard-Transportintegral $J_n(x)$ für $n = 5$.

$$J_n(x) = \int_0^x \frac{z^n dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (2.4-5)$$

ρ_0 steht für alle temperaturunabhängigen Streuprozesse und ist oft mit ρ_{ext} gleichzusetzen. Für leitfähige Oxide kommen Terme für die Intraband- (Index: e-e,intra) und Interbandwechselwirkung (Index: e-e,inter) der Elektronen, sowie für die Streuung an optischen Phononen (Index: e-p,opt) dazu. Der spezifische Widerstand ergibt sich dann aus Ref. [131,132]:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_{ext} + \rho_{e-e,intra} + \rho_{e-e,inter} + \rho_{e-p,ac} + \rho_{e-p,opt} \\ &= \rho_0 + AT^2 + BT^3 \left(J_3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - J_3 \left(\frac{\theta_I}{T} \right) \right) + C \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + D \left(\frac{T}{\theta_E} \sinh \frac{\theta_E}{2T} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.4-6)$$

A , B , C und D sind Konstanten, θ_I ist ein Parameter der die Interband Wechselwirkung der Elektronen charakterisiert und θ_E ist die Einstein-Temperatur. Die Wechselwirkung von Metallen mit elektromagnetischer Strahlung kann ebenso aus dem Drude-Modell abgeleitet werden. Die Elektronen können bis zu einer maximalen Frequenz, der sog. Plasmafrequenz ω_p , dem Wechselfeld folgen. Sie ergibt sich im einfachsten Fall aus der Elektronendichte n_e , der Elementarladung e , der effektiven Elektronenmasse m_e^* und der Dielektrizitätszahl des Vakuums ϵ_0 .

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{m_e^* \cdot \epsilon_0}} \quad (2.4-7)$$

Die Leitungselektronen an der Oberfläche werden durch die eindringende Strahlung in kollektive Schwingungen versetzt, wodurch die Strahlung wieder reflektiert wird. Oberhalb der Plasmafrequenz ist dies für die Elektronen nicht mehr möglich, wodurch das Metall für die Strahlung transparent wird. Zudem kann bei Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz die Strahlung durch Interbandübergänge, welche abhängig sind von der Bandstruktur, absorbiert werden. Für die meisten Metalle liegt die Plasmafrequenz im nahen UV-Bereich, wodurch das sichtbare Licht reflektiert wird (metallischer Glanz). Ein ideales transparentes Metall zeigt demnach eine niedrige Plasmafrequenz im Bereich des nahen Infrarotspektrums, sowie Absorption im nahen UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2-9 wiedergegeben.

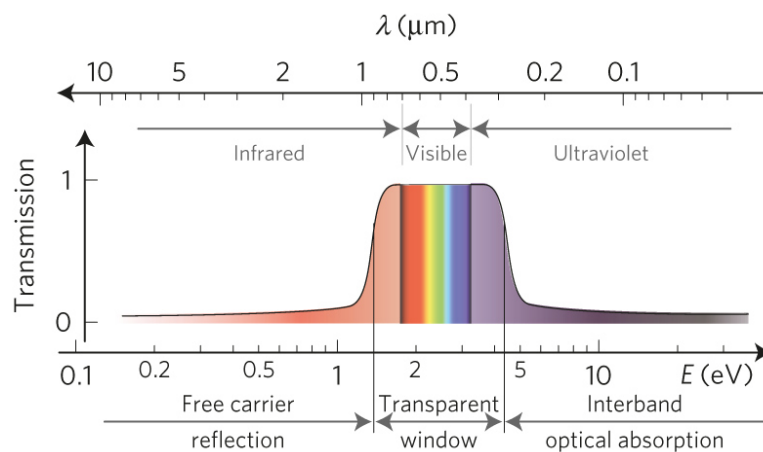


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Transmission eines idealen transparenten Metalls, dessen Plasmafrequenz unter 1,7 eV und Interbandübergänge über 3,2 eV liegen. Abbildung aus Ref. [24].

2.5 Metall/Halbleiter-Grenzflächen

Die folgenden Beschreibungen sind vorwiegend der Referenz [133] entnommen. Für eine Betrachtung der Ereignisse an Metall/Halbleiter-Grenzflächen können aus der Bandstruktur abgeleitete Eigenschaften von Metallen und Halbleiter verwendet werden. In Abbildung 2-10 a sind die Zusammenhänge wiedergegeben. Für einen Halbleiter ist die Bandlücke E_g über die Energiedifferenz von Leitungsbandminimum E_{LB} und Valenzbandmaximum E_{VB} und die Austrittsarbeit ϕ über den Abstand von Ferminiveau E_F zu Vakuumniveau E_{Vak} definiert. Elektronenaffinität χ und Ionisationspotential I_p sind über den Abstand von E_{Vak} zu E_{LB} bzw. E_{Vak} zu E_{VB} gegeben. Da ein Metall keine Bandlücke besitzt, folgen aus den Definitionen gleiche Werte für die Austrittsarbeit, Elektronenaffinität und Ionisationspotential eines Metalls.

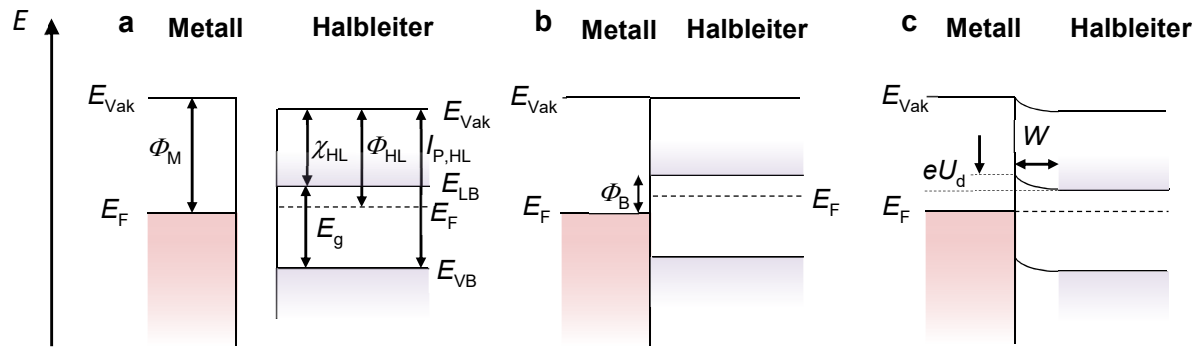


Abbildung 2-10: **a** Schematische Darstellung der Energie und Bandverhältnisse in einem Metall und n-Halbleiter mit Bandlücke E_g , Austrittsarbeit Φ , Elektronenaffinität χ und Ionisationspotential I_P . Zudem sind Leitungsband E_{LB} , Valenzband E_{VB} und Vakuumniveau E_{Vak} angegeben. Hierbei stehen die Abkürzungen HL bzw. M für Halbleiter bzw. Metall. **b** Schematische Darstellung der Bandanpassung bei Kontakt von Metall und n-Halbleiter durch Angleichen der Vakuumniveaus. **c** Abgeschlossene Kontaktbildung mit Angleichung der Fermienergie. Dies resultiert in der Ausbildung einer Bandverbiegung eU_d mit einer Breite W nach Ladungsausgleich.

Barrierenausbildung

Bei einer idealen Barriere ist es ausreichend, die Oberflächenpotentiale der im Kontakt befindlichen Materialien zur Berechnung der Barrierenhöhe zu verwenden. Dies folgt aus dem Schottky Modell [134]. Als Beispiel zur Beschreibung des Prozesses wird in Abbildung 2-10 ein n -dotierter Halbleiter mit geringerer Austrittsarbeit als das zu kontaktierende Metall verwendet. Dies ist vergleichbar zum erwarteten Fall von BST auf SMO. Dabei gleichen sich bei Kontaktbildung von Metall und Halbleiter zunächst die Vakuumniveaus an (Abbildung 2-10 **b**). Im nächsten Schritt erfolgt die Einstellung eines Gleichgewichts durch Angleichen der Fermienergie des Halbleiters und Metalls. Dies folgt aus einem Elektronentransfer vom Halbleiter ins Metall und bedingt eine Ionisierung von Dotieratomen im Halbleiter nahe der Grenzfläche, woraus eine Verschiebung der Fermienergie im Halbleiter nach unten bzw. eine Bandverbiegung nach oben resultiert. Die Größe der Bandverbiegung eU_d ergibt sich im Fall des Schottky-Modells über den Unterschied der Vakuumniveaus und ist definiert über die Differenz der Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter. Die Barriere an der Kontaktfläche ergibt sich aus der Differenz von Austrittsarbeit des Metalls und Elektronenaffinität des Halbleiters nach Gleichung (2.5-1).

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi_{HL} \quad (2.5-1)$$

Eine genauere Beschreibung der Vorgänge und Zustände an Metall/Halbleiter-Grenzflächen ist durch das Modell von Cowley und Sze gegeben [133].

Bestimmung der Barriere

Um den Verlauf der Potentiale an einer Grenzfläche zu erhalten, können sehr dünne Schichten der Reihe nach auf das Kontaktmaterial abgeschieden werden, um die energetische Entwicklung der Bindungsenergien der Rumpfniveaus mit steigender Schichtdicke zu verfolgen [135,136]. Die Positionen der Valenzbandmaxima E_{VB} von Substrat und Schicht können jeweils vor dem ersten und nach dem letzten Schritt des Abscheideprozesses unbeeinflusst vom anderen Material gemessen werden. Für nicht zu hohe Schichtdicken überlagern sich die Signale der Valenzbänder beider Materialien. Der Verlauf von E_{VB} lässt sich dann anhand des Verlaufs der Bindungsenergien der Rumpfniveaus bestimmen. Dies ist möglich, da der Abstand von Valenzbandmaximum zu Rumpfniveau eines Materials konstant bleibt, solange keine Grenzflächenreaktionen die Lage der Rumpfniveaus oder des Valenzbandes chemisch verschieben.

3 Methoden und Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden eingeführt und erläutert. Zunächst werden in **Unterkapitel 3.1** die Synthesen und deren Grundlagen aufgeführt, mit denen Proben für die Studien hergestellt wurden. Im Anschluss werden relevante Charakterisierungsmethoden erläutert. Da eine Fülle an Materialeigenschaften im Rahmen der Arbeit untersucht wurde, umfassen die Charakterisierungsmethoden die Strukturanalyse durch Beugung (**Unterkapitel 3.2** und **3.3**), die Oberflächenanalyse durch spektroskopische und abbildende Methoden (**Unterkapitel 3.4** bis **3.7**), sowie die Messung elektrischer und optischer Eigenschaften (**Unterkapitel 3.8** und **3.9**). Schließlich wird in **Unterkapitel 3.10** die Methodik der im Rahmen der Arbeit erstellten LDA und LDA+DMFT Simulationen beschrieben.

3.1 Schichtwachstum

3.1.1 Gepulste Laserdeposition (PLD) und Wachstumsparameter

In Abbildung 3-1 ist die verwendete PLD-Anlage zu sehen, die auf dem Basismodell *PLD500* von *DCA Instruments* basiert, sowie eine schematische Darstellung der Anlage, die die wichtigsten Komponenten und deren Anordnung im System nochmals veranschaulicht. Einige Komponenten der Anlage wurden als Sonderanfertigungen von *DCA* und anderen Herstellern produziert und integriert.

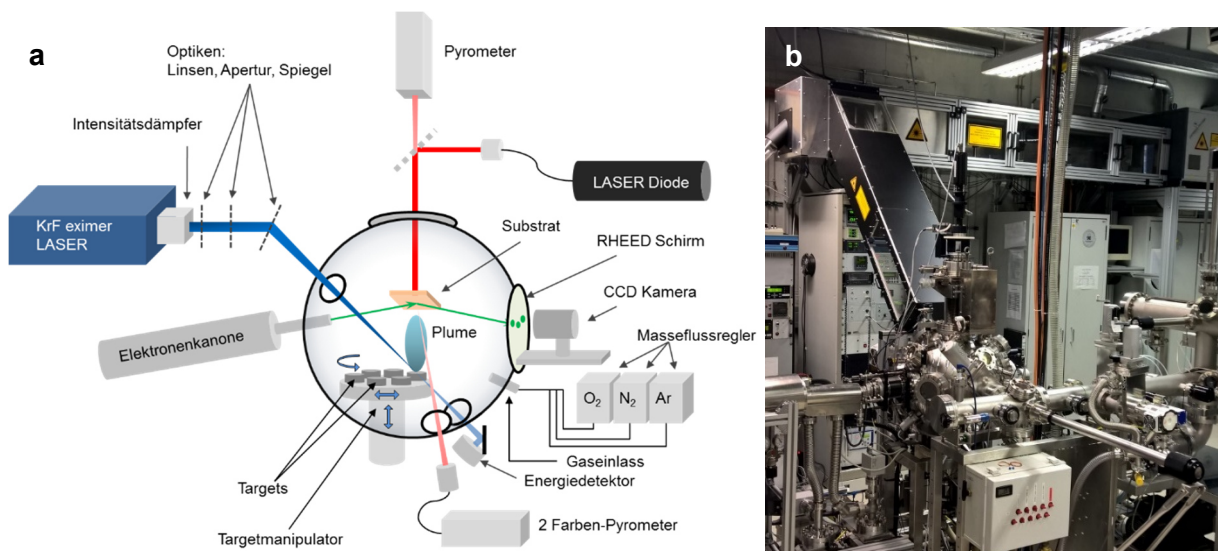


Abbildung 3-1: **a** Schematische Darstellung der verwendeten PLD und der Anordnung einiger relevanter Komponenten. **b** Fotografie der verwendeten PLD basierend auf der *PLD500* von *DCA Instruments*.

Für die *in situ* Untersuchung des Schichtwachstums sowie die Untersuchung der Oberflächen von Substrat und Schicht stand eine 50kV RHEED Anlage von *Staib Instruments* an der

Depositionskammer zur Verfügung. Das Schichtwachstum findet in einer Depositionskammer statt, die durch eine Turbomolekularpumpe auf $\sim 10^{-8}$ bis 10^{-9} Torr Druck (Ultrahochvakuum, UHV) gepumpt wird, um eine reine Atmosphäre durch Einlass von Prozessgasen zu gewährleisten. Eine feste Probe des Ausgangsmaterials (*engl.* target) wird in der Kammer auf einem Targetmanipulator angebracht. Als Strahlungsquelle zur Ablation des Targetmaterials in der Kammer dient ein KrF excimer Laser mit 248 nm Wellenlänge und 30 ns Pulsdauer von *Coherent* (früher *Lambda Physics*). Der Laserstrahl wird durch verschiedene Optiken (z. B. Spiegel, Apertur, Linsen usw.) in einem Winkel von ca. 45° auf das Target geleitet. Um eine Veränderung der Zusammensetzung der Ablationswolke während des Abscheidevorgangs zu minimieren, wird das Target während des Schichtwachstums rotiert und geschwenkt, um einen gleichmäßigen Abtrag der Targetoberfläche zu gewährleisten. Die Substrate wurden, wenn nicht anders erwähnt, mit Silberpaste am Substrathalter befestigt und für 15 min bei ca. 150°C auf einer Heizplatte ausgeheizt, um organische Bestandteile der Silberpaste zu verflüchtigen. Vor dem Transfer des Substrates wurde die Energie des Lasers eingestellt und das Target mit mindestens 800 Pulsen vorablatiert, um eine gleichmäßige Oberfläche für das Abtragen des Targetmaterials sicherzustellen. Anschließend wurde das Substrat über eine Laserdiode geheizt. Nach Erreichen der Depositionstemperatur wurde gewartet bis sich die Temperatur stabilisiert (ca. 5 bis 10 min). Vor jeder Deposition wurden Abstand von Substrat zu Target (42 mm), Atmosphäre, Pulsrate und Druck in der Kammer eingestellt. Nach der Deposition wurden die Substrate mit $20\text{-}50^\circ\text{C}/\text{min}$ im UHV auf Raumtemperatur abgekühlt und aus der Depositionskammer geschleust. Das Dünnschichtwachstum in der hier verwendeten PLD wird durch Variation folgender Parameter gesteuert, untersucht und optimiert:

- Wahl des Substrates
- Substrattemperatur T
- Wahl des Prozessgases (O_2 , Ar, $\text{H}_2 + \text{Ar}$)
- Druck P
- Gasfluss η
- Energiedichte E_D (*engl.* fluence, errechnet aus Laserenergie E_L und Spotgröße A_L)
- Pulsrate f (Pulsfrequenz)

In Tabelle 3-1 sind einige Auswirkungen der Variation von Prozessparametern aus der Literatur zusammengefasst. Der Zusammenhang der Prozessparameter, und deren Auswirkungen auf Schichtwachstum, Wachstumsmodi, Kristallqualität, Stöchiometrie und Defektdichte ist dennoch nicht vollumfassend erklärt. In manchen Materialsystemen ist das Wechselspiel zwischen Kinetik und Thermodynamik des Schichtwachstums sehr komplex und führt in Summe zu einem inkonsistenten Bild von Beobachtungen [137,138]. Aufbauend auf vorhergehenden Ergebnissen [38,139], wurden die Abhängigkeiten des Wachstums von SrMoO_3 vor allem in Bezug auf Prozessparameter wie die Variation der Prozessgase, Einfluss des Gasflusses η , der Energiedichte E_D und der Pulsrate f untersucht.

Tabelle 3-1: Auflistung der Auswirkungen von Temperatur T , Druck P , Energiedichte E_D und Spotgröße A_L auf das Schichtwachstum.

Prozessparameter	Auswirkung	Literatur
Temperatur T	Verhältnis Adsorption/Desorption, Kation- und Anionstöchiometrie, Diffusionsmobilität, thermodynamisches Phasengleichgewicht	[22,111,140-143]
Druck P	Kinetische Energie der Teilchen in der Plume, Verhältnis Adsorption/Reflexion, Kation- und Anionstöchiometrie, thermodynamisches Phasengleichgewicht	[22,111,138,144-146]
Energiedichte E_D und Spotgröße A_L	Kinetische Energie der Teilchen in der Plume, Kation- und Anionstöchiometrie	[112,147-154]

3.1.2 Substrate

Für die kontrollierte Abscheidung von Schichten hoher Kristallqualität können Substrate hoher Qualität vorteilhaft sein, da die Struktur beim epitaktischen Wachstum weitergegeben werden kann. Die verwendeten Substrate waren einkristallin und wurden von den Firmen *CrysTec GmbH* oder *SufaceNet GmbH* erworben. In Tabelle 3-2 sind einige grundlegende Eigenschaften der verwendeten Substratmaterialien SrTiO_3 (STO), GdScO_3 (GSO), MgO und Al_2O_3 aufgeführt.

Die hier ebenfalls angeführte Gitterfehlانpassung Δ_m (engl. misfit) ist ein Maß zur Beurteilung der Gitterkompatibilität. Diese berechnet sich aus den kubischen oder pseudokubischen Gitterkonstanten a_{schicht} und a_{sub} von Schicht und Substrat nach Gleichung (3.1-1):

$$\Delta_m = \frac{a_{\text{schicht}} - a_{\text{sub}}}{a_{\text{sub}}} \quad (3.1-1)$$

Tabelle 3-2: Tabellarische Auflistung von relevanten Materialeigenschaften der verwendeten Substratmaterialien. a , b und c sind die Gitterkonstanten der Materialien. a^* bezeichnet die pseudokubische Gitterkonstante für GSO.

Material	Strukturtyp	Raumgruppe	Gitterkonstanten Å	Bandlücke E_g eV	Orientierung	Misfit Δ_m zu SMO %
SrTiO_3	Perowskit	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	$a = 3,905$	3,2	(100)	1,76
GdScO_3	Perowskit	Pbnm (62)	$a = 5,4862$ $b = 5,7499$ $c = 7,9345$ $a^* = 3,966$	5,7	(110)	0,22
MgO	Halit	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225)	$a = 4,212$	7,8	(100)	5,9
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Korund	$\text{R}\bar{3}\text{m}$ (167)	$a = 4,763$ $c = 13,003$	8,8	(1112)	>10

3.2 Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenstrahlung

Zur Untersuchung der Struktur kristalliner Materialien ist die Röntgenbeugung (*engl.* x-ray diffraction, XRD) eine der vielseitigsten Methoden. Es kann in verschiedenen Geometrien zur Strukturanalyse von dünnen Schichten eingesetzt werden. Hier wurde die Parallelstrahl-Geometrie für alle relevanten Messungen verwendet. In dieser werden die erzeugten Röntgenstrahlen durch Optiken (Göbelspiegel bzw. Monochromator) parallelisiert bzw. monochromatisiert und auf die Probe gerichtet. Die Probe wird an einem Goniometerkopf befestigt, der in x , y und z -Richtung verfahrbar ist. Der Goniometerkopf kann um den Winkel φ gedreht und um eine Achse in der Messebene um den Winkel χ verkippt werden. Die Messebene wird durch die Lage der Quelle, der Probe und des Detektors aufgespannt. In der Messebene wird der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung als ω bezeichnet. Die Summe der Einfalls- und Austrittswinkel wird als Beugungswinkel 2θ bezeichnet, welcher die Beugungsebenen definiert. Ein schematischer Aufbau für Röntgenbeugung an dünnen Schichten ist in Abbildung 3-2 gegeben.

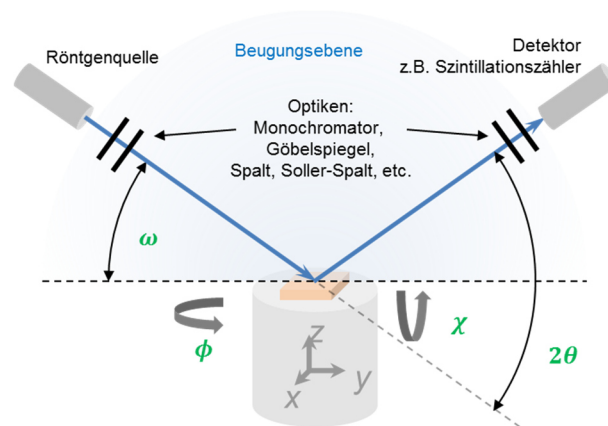


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse bei Röntgenbeugung. Die Probe wird in einem Goniometer befestigt, sodass die Probe um den Winkel φ gedreht, in x , y und z -Richtung verfahren und um die Winkel ω und χ verkippt werden kann. Die Summe aus Einfalls- und Austrittswinkel wird als 2θ bezeichnet.

Abhängig von den verfahrenen Winkeln und den Winkelbereichen werden verschiedene Messungen unterschieden. Die hier verwendeten Messtypen 2θ -Messung und ω -Messung, die Abbildung des reziproken Raumes (RSM) sowie die Röntgenreflektometrie (XRR), für Schichten auf orientierten kristallinen Substraten, werden im Folgenden näher beschrieben. Weitere gängige Messtypen auf die hier nicht weiter eingegangen wird, sind Messungen bei streifendem Einfall (GI-XRD), φ -Messung, Polfigurbestimmung und Messungen in der Schichtebene.

ausgedehnt (z.B. bei dünnen Schichten), so sind die Oszillationen im Röntgenbeugungsbild sichtbar.

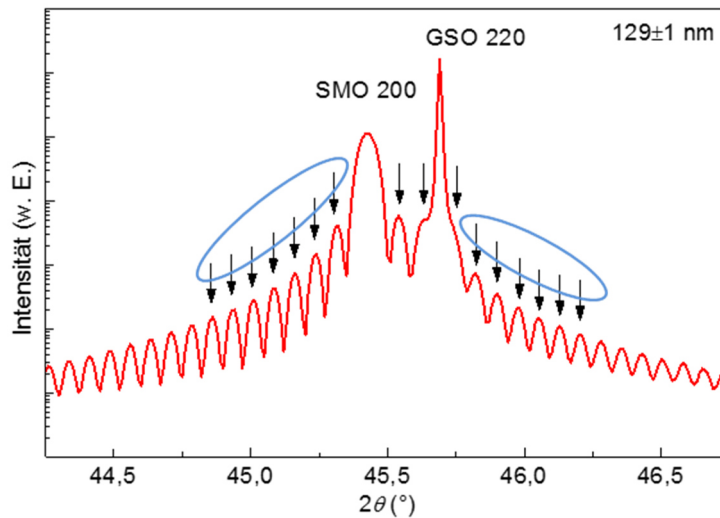


Abbildung 3-4: Diffraktogramm einer SMO Schicht auf GSO mit stark ausgeprägten Laue-Oszillationen. Die Pfeile verdeutlichen die Position der Maxima und die blauen Kreise fassen die Maxima zusammen, welche beispielsweise für die Auswertung verwendet werden.

Aus dem Abstand der Oszillationen lässt sich die Schichtdicke (Ausdehnung der Netzebenen die kohärent beugen) über Gleichung (3.2-1) errechnen.

$$d_{\text{Laue}} = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_n - \sin \theta_{n-1})} \quad (3.2-1)$$

θ_n und θ_{n-1} bezeichnen die Beugungswinkel der n-ten und (n – 1)-ten Oszillation und d_{Laue} bezeichnet die errechnete Dicke aus den Laue-Oszillationen. Ein Beispiel für die Ausbildung und Auswertung der Laue-Oszillationen ist in Abbildung 3-4 gegeben. Für Schichten hoher Kristallqualität ergeben sich stark ausgeprägte Oszillationen. Es werden Maxima neben den Schicht- und Substratreflexen für die Auswertung verwendet.

ω - Messung (Rockingkurven)

Wird der Winkel 2θ zwischen Quelle und Detektor konstant gehalten, so werden Ebenenschaaren gleichen Netzaabstands detektiert.

Wird bei festem 2θ der Einfallswinkel ω variiert, werden Reflexe gleicher Ebenenschaaren in verschiedenen Orientierungen detektiert. Solche Messungen werden als ω -Messung oder Rockingkurven² bezeichnet. Dies kann verwendet werden, um Mosaikstrukturen zu untersuchen. Eine Veranschaulichung des Messprinzips ist in Abbildung 3-5 gegeben.

² Der Begriff „Rockingkurve“ entwickelte sich aus dem englischen Wort „rocking“ für schaukeln, da sich die Positionen des Detektors und der Quelle nicht ändern und die Probe „geschaukelt“ wird.

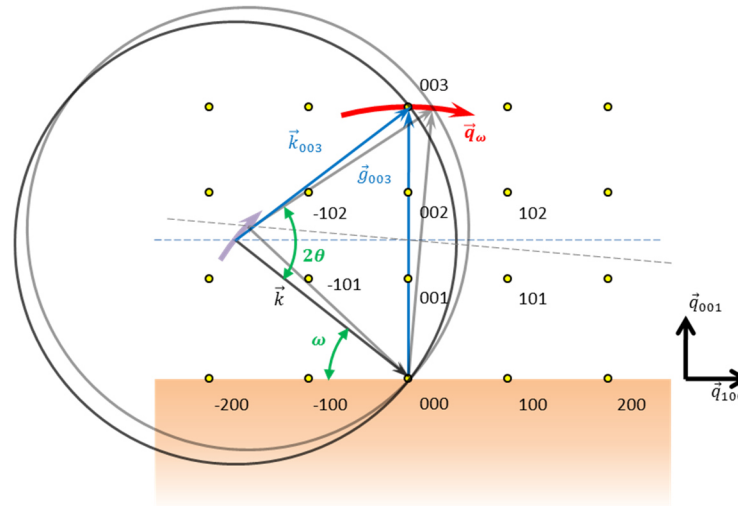


Abbildung 3-5: Projektion der Beugungsverhältnisse im reziproken Raum bei einer ω -Messung auf die [100]-[001]-Ebene. q_{100} und q_{001} bezeichnen [100] und [001] Richtungen im reziproken Raum. q_ω beschreibt die Messrichtung, in der Reflexe detektiert werden.

Damit werden Verkipnungen von Ebenen gleichen Netzebenenabstandes erfasst, wie in Abbildung 3-6 verdeutlicht wird. Im reziproken Raum kann die Mosaikstruktur erklärt werden, indem der Reflex nicht auf einem scharfen Punkt liegt, sondern um diesen verteilt ist. Diese Verteilung wird oft durch eine Lorentz- oder Gaußverteilung beschrieben. Die Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum, FWHM) kann für gewöhnlich als Vergleichswert für Mosaizitäten verwendet werden.

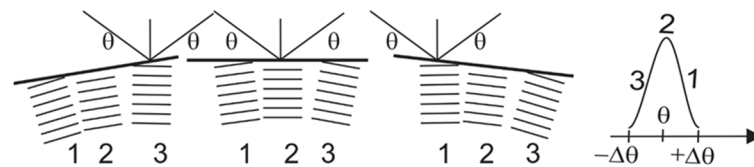


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung der Erfassung verkippter Ebenen durch die ω -Messung nach [156]. 1, 2 und 3 stehen jeweils für ein Korn.

Abbildung des reziproken Raumes

Wird eine Messreihe von mehreren 2θ -Messungen bei Veränderung des Einfallswinkels ω aufgenommen, so kann eine Abbildung der ermittelten Intensitäten in Abhängigkeit der Winkel 2θ und ω erstellt werden. Eine äquivalente Abbildung wird durch Messungen von Rockingkurven bei Variation des doppelten Beugungswinkels 2θ erhalten. Diese Abbildungen werden durch Umrechnung der Winkel in Richtungen des reziproken Raumes als Abbildungen des reziproken Raumes³ (engl. reciprocal space map, RSM) bezeichnet. Aus den Abbildungen kann direkt der Netzebenenabstand in den jeweiligen Richtungen bestimmt werden.

³ Im Englischen wird der Begriff „mapping“ verwendet, da eine „Höhenkarte“ des reziproken Raumes aufgenommen wird, mit Höhen (Reflexe) und Tiefen (Untergrund).

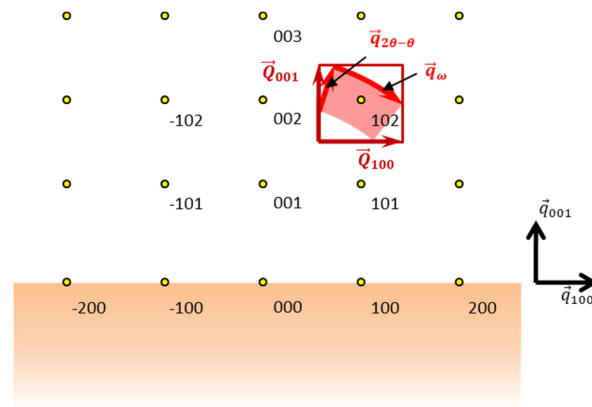


Abbildung 3-7: Projektion der Zusammenhänge bei Abbildungen des reziproken Raumes auf die [100]-[001]-Ebene q_{100} und q_{001} bezeichnen [100]- und [001]-Richtungen im reziproken Raum. q_{ω} und $q_{2\theta-\theta}$ beschreiben die Richtungen der möglichen Messungen.

Da es sich um eine Messebene handelt, können allerdings nur Informationen aus zwei Richtungen erhalten werden. Zur genauen Strukturbestimmung müssen daher oft mehrere Abbildungen gemessen werden. Die Verhältnisse bei der Bestimmung von Abbildungen des reziproken Raumes sind in Abbildung 3-7 veranschaulicht. Für die Erstellung wurden verschiedene 2θ -Messung bei Variation der Verkipfung $\Delta\omega$ ermittelt und über das Programm *3D Explore* von *Rigaku* in Abbildungen des reziproken Raumes umgerechnet.

3.2.2 Röntgenreflektometrie (XRR)

Grundlagen für die Röntgenreflektometrie (engl. x-ray reflectometry, XRR) sind die spiegelnde Reflexion und die Totalreflexion von Röntgenstrahlung an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes.

Neben der Grenzfläche Luft/Festkörper (Eindringen von Röntgenstrahlung in Materie) können dabei auch innere Grenzflächen eines Mediums die Strahlung reflektieren. Aus den ermittelten Reflektogrammen können insbesondere Informationen über die Beschaffenheit der Grenzflächen sowie die Dicke und Dichte der Schichtlagen gewonnen werden. Die Röntgenreflektometrie entspricht einer 2θ -Messung bei geringen Beugungswinkeln (typischerweise im Bereich $0^\circ < 2\theta < 6^\circ$). Beim Eintritt von Röntgenstrahlen aus einem Medium durch eine Grenzfläche in ein anderes Medium mit unterschiedlichem Brechungsindex, kommt es zur Brechung der Röntgenstrahlung. Diese kann an weiteren Grenzflächen ebenfalls gebrochen oder reflektiert werden. Konstruktive Interferenzen bilden sich, wenn der Gangunterschied der eintretenden und reflektierten Strahlung ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge der Strahlung beträgt. Dieser Gangunterschied hängt von der Ausdehnung des Mediums ab, da nur an Grenzflächen gebrochen und reflektiert wird. Aus dem Totalreflexionswinkel θ_c lässt sich zudem die Dichte ρ über die Gleichung (3.2-2) bestimmen.

$$\rho = \frac{2\pi M \theta_c^2}{r_0 N_A Z \lambda} \quad (3.2-2)$$

Die Molmasse M , die Ordnungszahl Z , die Avogadrokonstante N_A und die Wellenlänge der Strahlung λ wird zur Berechnung benötigt. Röntgenreflektogramme können gut durch Simulation angepasst werden, sodass auch Ober- und Grenzflächenrauheiten bestimmt werden können. Im Wesentlichen wurden die Röntgenreflektogramme über das Programm *GXRR 3* von *Rigaku* simuliert und ausgewertet. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3-8 Simulationen von Reflektogrammen von SMO-Schichten auf GSO Substraten gegeben. Dabei wurden die Dicke, die Oberflächenrauheit (OR) und die Grenzflächenrauheit (GR) variiert um die Auswirkungen auf das Reflektogramm zu verdeutlichen. Zudem hängt die Höhe der Oszillationen vom Unterschied der Substrat und Schichtdichte⁴ ab, welche im Fall von SMO (6,12 g/cm³) und GSO (6,64 g/cm³) relativ gering ausfällt.

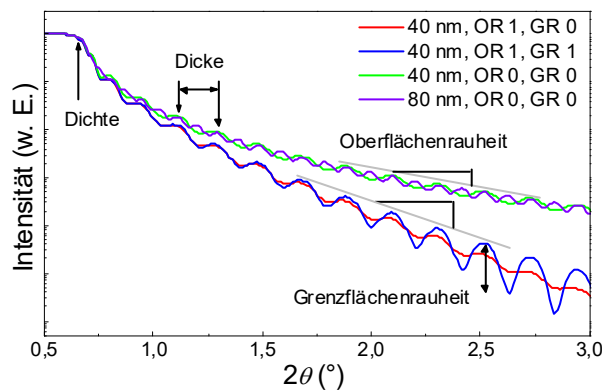


Abbildung 3-8: Simulation von Reflektogrammen von SMO-Schichten auf GSO Substraten mit unterschiedlicher Dicke, Oberflächenrauheit (OR) und Grenzflächenrauheit (GR) angegeben in nm.

3.3 Elektronenbeugung

Die Wechselwirkung von Elektronen mit dem Kristallgitter lässt sich aufgrund des Wellencharakters der Elektronen analog zur Röntgenbeugung beschreiben, solange die Wellenlänge der Elektronen ungefähr in der Größenordnung der Netzebenenabstände liegt. Der Unterschied liegt in der hohen Energie E der Elektronen im Vergleich zu Photonen. Der Zusammenhang zwischen Energie und Wellenvektor \vec{k}_i für Elektronenwellen ist über Ruhemasse der Elektronen $m_{e,0}$ und Lichtgeschwindigkeit c durch Gleichung (3.3-1) gegeben.

$$|\vec{k}_i| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m_{e,0} \cdot E_e + \frac{E_e^2}{c^2}} \quad (3.3-1)$$

Aufgrund der hohen Beschleunigungsspannungen und der Ruhemasse der Elektronen hat hier $|\vec{k}_i|$ einen im Vergleich zur Röntgenbeugung sehr großen Betrag. Daraus resultiert eine

⁴ Genauer hängt die Höhe der Oszillationen von der Elektronendichte der Materialien ab, welche proportional zur Dichte ist und dadurch approximiert werden kann.

ausgedehnte Ewald-Kugel, welche durch Schneiden der in Absatz 3.2 beschriebenen Kristall-Abschnittsstäbe zu Beugungsreflexen führt [157]. Da die Eindringtiefe nur wenige Atomlagen beträgt, im Vergleich zur Röntgenstrahlung, ist die Beugung von Elektronen ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung der Struktur und des Ordnungszustandes von Festkörperoberflächen.

3.3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Der Messaufbau eines LEED-Beugungsexperimentes besteht aus einer Elektronenkanone, einem Phosphorschirm, sowie bildverarbeitender Hard- und Software. Abbildung 3-9 zeigt den schematischen Aufbau der Messung einer dünnen Schicht.

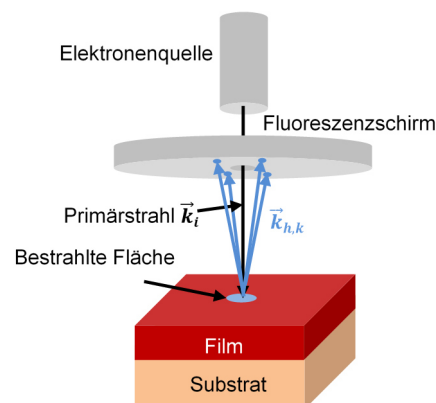


Abbildung 3-9: Schematischer Versuchsaufbau eines LEED-Beugungsexperimentes.

Die Wellenlänge niederenergetischer Elektronen ($E \approx 30\text{-}200\text{eV}$) liegt in der Größenordnung atomarer Gitterabstände bei geringer Eindringtiefe. Der Elektronenstrahl trifft senkrecht auf die Schichtoberfläche. Die Kristallabschnittsstäbe werden von der Ewaldkugel der eindringenden Elektronenstrahlung geschnitten, was zu Beugungsreflexen auf dem Leuchtschirm führt. Daraus kann auf die Größe und Gestalt der Einheitszellen der Oberfläche im realen Raum geschlossen werden. Die Gitterkonstanten ergeben sich aus den Abständen der Reflexe bei bekanntem Abstand der Probe zum Schirm. Die atomare Struktur, also die genaue Lage der Atome innerhalb der Einheitszelle, bestimmt die Intensitäten der Beugungsreflexe und kann im Prinzip ebenfalls bestimmt werden. Die Form bzw. das Profil einzelner Reflexe schließlich spiegelt den Grad der Ordnung bzw. ihre Störungen an der Oberfläche wider. Die LEED Beugungsexperimente wurden mit Unterstützung von Jürgen Ziegler an dem UHV Cluster *DAISY MAT* durchgeführt.

3.3.2 Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED)

Für ein RHEED-Beugungsexperiment werden im Prinzip dieselben Komponenten wie für einen LEED-Aufbau gebraucht. Der Unterschied besteht jedoch in den 2-3 Größenordnungen höheren Energien im Bereich von 10 bis 50 keV, was in einer noch größeren Ewald-Kugel resultiert. Zudem trifft der Elektronenstrahl unter einem sehr flachen Winkel im Bereich von

typischerweise 4° - $0,5^\circ$ auf die Probe, wodurch eine hoch oberflächensensitive Elektronenbeugung gewährleistet wird. Bereits kleinste Veränderungen der obersten Atomlage werden durch RHEED sichtbar.

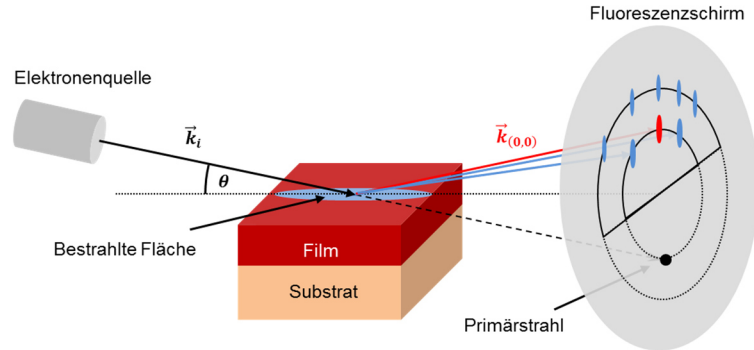


Abbildung 3-10: Schematischer Versuchsaufbau der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion.

Eine schematische Darstellung eines RHEED-Versuchsaufbaus ist in Abbildung 3-10 gegeben. Die geometrischen Zusammenhänge der Beugung an den Kristall-Abschnittsstäben sind in Abbildung 3-11 dargestellt.

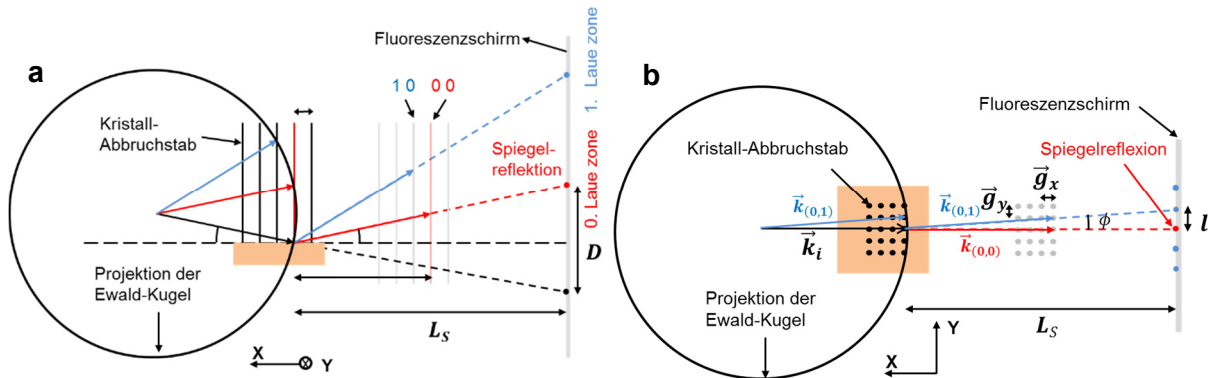


Abbildung 3-11: **a** Seitliche Ansicht der Beugungsgeometrie bei RHEED. **b** Aufsicht der Beugungsgeometrie bei RHEED.

Aus der Lage der Reflexe und dem bekannten Abstand von Substrat zu Fluoreszenzschirm von $L_S = 14,4$ cm lassen sich die Gitterkonstanten sowie der Auftreffwinkel θ berechnen (siehe Gleichung (3.3-2) und (3.3-3)).

$$g_y = \frac{l_y \cdot |\vec{k}_i|}{L_S} \quad (3.3-2)$$

$$\theta = \frac{D}{2L_S} \quad (3.3-3)$$

Die Reflexe fallen auf sogenannte Laue-Kreise bzw. Laue-Zonen. Für eine perfekte (glatte) Kristalloberfläche ergeben sich scharfe punktförmige Reflexe (Laue-Spots) auf den Laue-Kreisen (Vgl. Abbildung 3-12a). Sind die Laue-Spots vertikal verbreitert, deutet dies auf eine hohe Stufendichte bzw. erhöhte Rauheit auf der Oberfläche hin (Vgl. Abbildung 3-12b). Treten

geordnete Reflektionen auf, welche nicht im Bezug zu den Laue-Kreisen stehen, so folgen diese aus Beugung an Inseln, d.h. aus rauen Oberflächen (Vgl. Abbildung 3-12c).

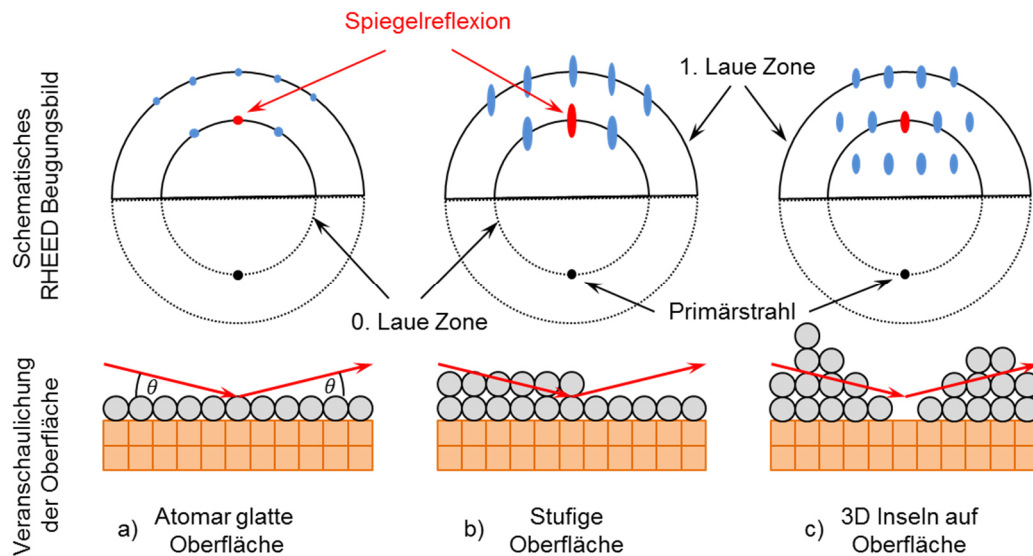


Abbildung 3-12: RHEED-Beugungsmuster von **a** einer glatten Oberfläche, **b** einer Oberfläche mit erhöhter Stufenkonzentration bzw. Rauheit und **c** einer Oberfläche mit Inselausprägung bzw. starker Rauheit.

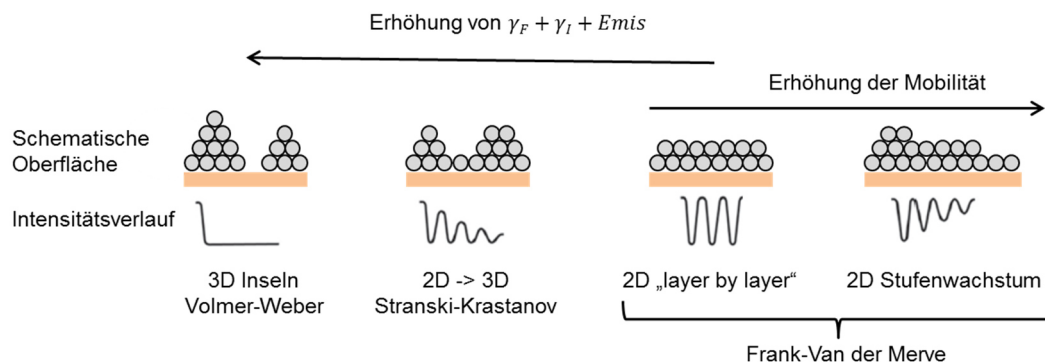


Abbildung 3-13: Zusammenhang zwischen Oberflächenbeschaffenheit, Intensitätsverlauf, Wachstumsmodus und Mobilität der Teilchen auf der Oberfläche.

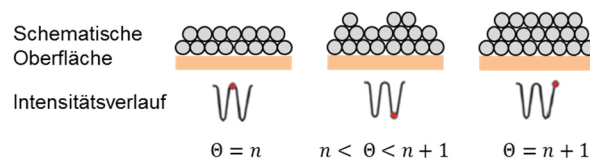


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung des Intensitätsverlaufs während des layer-by-layer Wachstums. Halbe Monolagen führen zu einem Minimum und ganze zu einem Maximum in der Intensität.

Des Weiteren führen Änderungen an der Oberfläche zu Intensitätsvariationen der Laue-Spots welche *in situ* Informationen über den Wachstumsverlauf bei Dünnschichtwachstum liefern können. Üblicherweise wird die Intensität der Spiegelreflexion als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Der Intensitätsverlauf lässt ebenso Rückschlüsse auf Wachstumsmodus und

Mobilität der bei Oberflächendiffusion zu (siehe Abbildung 3-13). Wächst eine Schicht im Wachstumsmodus nach Frank-van der Merve (layer-by-layer Wachstum) so führt dies zu periodischen Oszillationen im Intensitätsverlauf. Dies ist auf die Änderung der Oberfläche als Folge von Monolagenwachstum zurückzuführen. Daher werden die Oszillationen im Intensitätsverlauf auch als Wachstumsoszillationen im RHEED bezeichnet werden.

Aus Abbildung 3-14 ist ersichtlich, dass eine halb bewachsene Schicht zu einem Intensitätsminimum und eine abgeschlossene Schicht zu einem Intensitätsmaximum führt. Eine abgeschlossene Schicht bezieht sich hierbei auf eine ladungsneutrale Schicht in stöchiometrischer Zusammensetzung, d.h. in simplen kubischen Perowskiten wie SMO, entspricht dies einer Einheitszelle und damit zwei Monolagen. Eine 50kV-RHEED-Anlage von *Staib Instruments* stand an der Depositionsanlage für Oberflächenuntersuchungen und *in situ* Kontrolle des Schichtwachstums zur Verfügung.

3.4 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die Photoemissionsspektroskopie (PES) ist eine der wichtigsten Methoden der Oberflächenforschung. Sie beruht auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem Photoelektronen durch elektromagnetische Strahlung aus einem Festkörper gelöst werden. Eine schematische Darstellung zu PES-Messungen ist in Abbildung 3-15 gegeben.

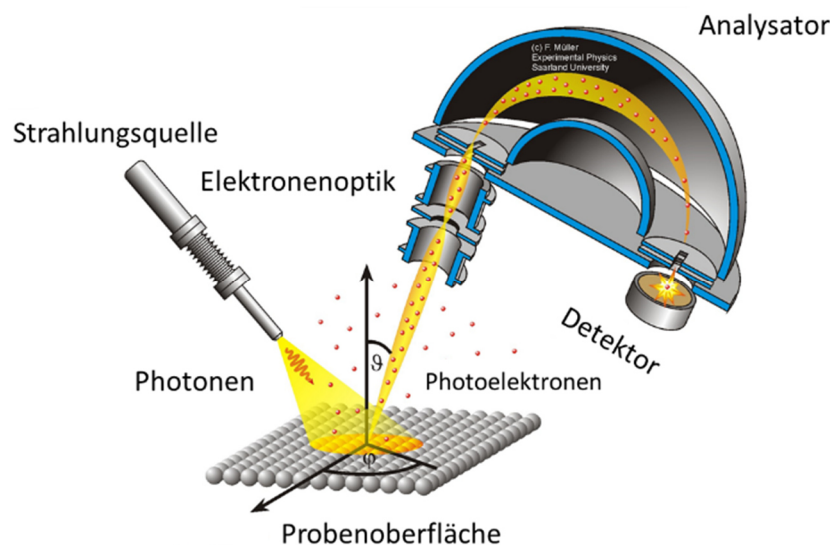


Abbildung 3-15: Schematische Darstellung eines typischen PES- Messaufbaus. Modifizierte Grafik aus [158].

Für die Photoemissionsspektroskopie können verschiedene Quellen zur Anregung verwendet werden. Im Fall von Röntgenstrahlen als Anregungsquelle wird die Methode als Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*engl.* x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) und im Fall von ultravioletter Strahlung als Anregungsquelle wird die Methode als Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (*engl.* ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) bezeichnet.

Ein sphärischer Analysator wird verwendet, um Elektronen bestimmter kinetischer Energie durch Einstellung der Passenergie zu detektieren. Weiterhin können Messungen winkelabhängig durchgeführt werden. Durch diese Informationen können Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Beschaffenheit des untersuchten Festkörpers gezogen werden. Die Zusammenfassung der Grundlagen für XPS- und UPS-Messungen basiert auf [159,160]. Soweit nicht anders erwähnt, wurde zur Bestimmung von XPS und UPS Spektren der Elektronenspektrometer *PHI Versaprobe 5000* mit 10^{-8} - 10^{-9} Torr Basisdruck in der Messkammer verwendet. Die XPS Spektren wurden durch Anregung mit monochromatisierter Al K_{α} -Strahlung ($E_A = 1486,6$ eV) bei einem Einfallswinkel von gewöhnlich 75° und einer Biasspannung von 6-8 eV ermittelt. Es folgt eine Energieauflösung von $\approx 0,2$ eV aus der Bestimmung der Gaußbreite der Fermikante, einer metallischen Silberprobe als Standard. Bei Verwendung anderer Einstellungen werden diese explizit erwähnt. UPS Spektren wurden durch eine Helium Entladungslampe mit $E_A = 22,12$ eV in normaler Emission und einer Biasspannung von 6 V an der Probe gemessen. Für die metallischen SMO Schichten und BST/SMO oder STO/SMO Heterostrukturen wird ein Kontakt von Probe zum System hergestellt, um eine Aufladung der Probe zu vermeiden.

3.4.1 PES mittels Röntgenstrahlung (XPS)

Durch die verwendeten Röntgenstrahlen werden vor allem die Rumpfniveaus der Elemente angeregt. Bei der Wechselwirkung eines Röntgenquants mit gebundenen Elektronen in der Atomhülle eines Elementes können Elektronen aus Rumpfniveaus angeregt und herausgelöst werden, was als Photoionisation bezeichnet wird. In einem System mit N Elektronen (Ausgangszustand, *engl.* initial state) ergibt sich demnach ein Zustand mit $N-1$ Elektronen und einem Loch (Endzustand, *engl.* final state). Die Bindungsenergie E_B ergibt sich aus der Anregungsenergie des Röntgenquants $E_A = h \cdot \nu$, der kinetischen Energie E_{kin} des austretenden Elektrons und der Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{spek} mit dem die Elektronen detektiert werden. Die Bindungsenergie E_B kann als Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand betrachtet werden und ist im Bezug zum Fermi-niveau E_F definiert.

Dies ist in Abbildung 3-16 veranschaulicht und in Gleichung (3.4-1) wiedergegeben.

$$E_B = E_A - E_{kin} - \Phi_{spek} \quad (3.4-1)$$

Die Entstehung der Röntgenphotoelektronenspektren der Elemente kann durch drei Schritte beschrieben werden.

- (i) Anregung eines Elektrons
- (ii) Bewegung des Elektrons durch den Festkörper
- (iii) Austritt des Elektrons über das Vakuumniveau

Der erste Schritt hängt von der Wahrscheinlichkeit für die Anregung ab und wird durch den Wirkungsquerschnitt σ angegeben. Der zweite Schritt ist durch die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen in der Probe begrenzt. Bei den verwendeten Röntgenstrahlen beträgt diese in

etwa 5-10 nm. Im dritten Schritt muss das Elektron die Austrittsarbeit des Festkörpers aufbringen, um über das Vakuumniveau zu gelangen. Bei Proben mit inhomogener Oberfläche mit stark variierenden Austrittsarbeiten kann dies zu Verbreiterung oder zu Verschiebungen der Peaks im Spektrum führen.

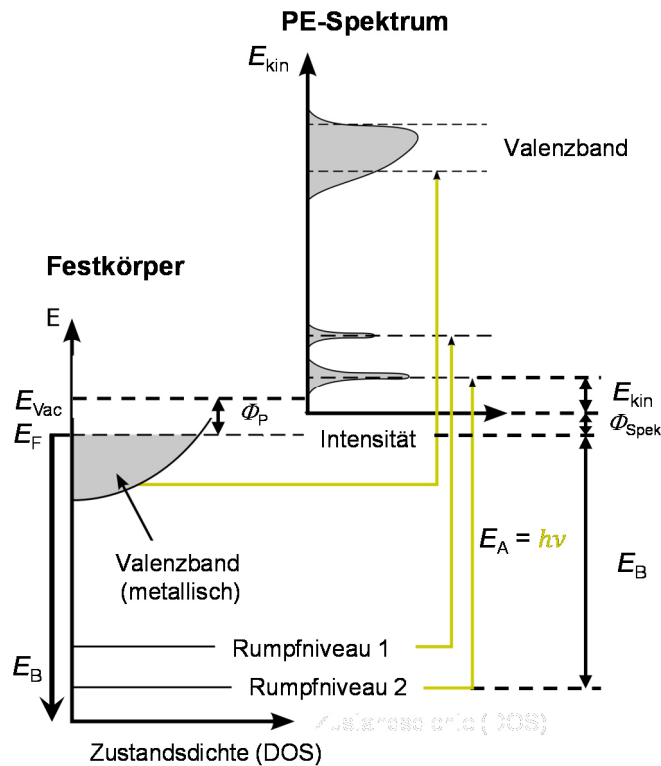


Abbildung 3-16: Schematische Darstellung des Zusammenhangs von Zustandsdichte (DOS), Bindungsenergie E_B , Anregungsenergie des Röntgenquants E_A , kinetischer Energie E_{kin} des austretenden Elektrons, Austrittsarbeit der Probe ϕ_p , Austrittsarbeit des Spektrometers ϕ_{spek} , und Fermi-niveau E_F bei gemessenen XPS-Spektren.

Da bei der Photoionisation der Endzustand vom Ausgangszustand abweicht, können durch Wechselwirkung des austretenden Elektrons mit dem ionisierten System Phänomene auftreten, welche zu zusätzlichen Peaks führen und berücksichtigt werden müssen. Unter anderem kann es zu Auger-Peaks, sogenannten shake-up-Peaks, Plasmonenpeaks und Multiplettaufspaltungen kommen. Auger-Peaks ergeben sich durch Transfer der Energie beim Auffüllen des Lochs durch ein Valenzelektron auf ein weiteres Valenzelektron, welches aus der Probe austritt. Die shake-up-Peaks resultieren aus der Wechselwirkung von Loch und austretendem Elektron, wodurch die kinetische Energie des Elektrons durch die Anziehung des Lochs reduziert wird. Plasmonenpeaks ergeben sich durch Anregung kollektiver Gitterschwingungen durch das austretende Elektron, wodurch die Energie des Elektrons, um den Betrag der Gitterschwingungsenergie $\hbar\omega_p$ reduziert wird. Wenn es zur Wechselwirkung der Elektronen in Rumpfniveaus mit ungepaarten Elektronen des Valenzbandes kommt, ergeben sich mehrere Endzustände in den Spektren die als Multiplettaufspaltung bekannt sind. Oft kann die Ursache der Satelliten nicht oder nur schwer in den Spektren ausfindig gemacht werden, da sich viele

dieser Prozesse auch gegenseitig beeinflussen. Durch den äußeren Photoelektrischen Effekt kommt es zudem zu Spektren der Valenzbänder, welche Aufschluss geben können über Bandstruktur und Zustandsdichte nahe des Fermi-niveaus.

Da die Rumpfniveaus der Elemente stark vom chemischen Zustand der Elemente (z.B. Oxidationszahlen von Ionen, Bindungsverhältnissen, Koordination etc.) abhängen, kann aus den Spektren auf diese zurückgeschlossen werden. Die Elemente an der Oberfläche können dadurch identifiziert und quantitativ erfasst werden. Zur Identifizierung werden Übersichtsspektren des gesamten Energiespektrums aufgenommen und die auftretenden Peaks mit Literaturwerten aus dem Standardwerk Ref. [159] für die Elemente verglichen. Zudem werden Detailspektren an ausgewählten Peaks gemessen, um die genaue Lage und Intensität der Peaks zu erhalten. Die Elementverhältnisse werden aus dem Vergleich der Detailspektren der Elemente errechnet. Die Grundlagen zur Berechnung der Atomverhältnisse sind Ref., [159] entnommen. Aus der gemessenen Intensität I_i die von einer Atomsorte i detektiert wird, kann durch Gleichung (3.4-2) die Elementdichte n_i , angegeben und in Atomen der Sorte i pro Volumen, errechnet werden.

$$n_i = \frac{I_i}{f\sigma_i\theta\lambda AT} = \frac{I_i}{S_i} \quad (3.4-2)$$

Darin ist f die Röntgenflussdichte in Anzahl von Photonen pro Fläche pro Zeiteinheit, σ_i ist der Wirkungsquerschnitt des Elements i in Flächeneinheiten, θ ist der Winkeleffizienzfaktor, der vom experimentellen Aufbau abhängt, λ ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Probe, A ist die Fläche auf der Probe, aus der Elektronen detektiert werden und T ist die Effizienz der Elektronendetektion. Der Nenner in (3.4-2) wird als Atomsensitivitätsfaktor S_i definiert. Dieser kann experimentell ermittelt werden und ist für die meisten Elemente des Periodensystems tabelliert [161]. Allerdings muss hier angemerkt werden, dass die tabellierten Werte eher einen Richtwert darstellen und jeweils für den experimentellen Aufbau und das spezifische Materialsystem modifiziert werden müssen [159]. Die Konzentration eines Elements i kann aus den gemessenen Intensitäten durch Korrektur mit dem Atomsensitivitätsfaktor S_i , bezogen auf die Gesamtanzahl an Atomen pro Volumen aller n Element bestimmt werden (siehe Gleichung (3.4-3)).

$$C_i = \frac{n_i}{\sum n_n} \quad (3.4-3)$$

Werden nicht alle Elemente betrachtet, so kann dieselbe Definition der Konzentrationen zur Bestimmung der Verhältnisse der betrachteten n Elemente übernommen werden. I_i wird nach Abzug des Untergrunds durch Integration der Fläche unter den Peaks aus den Detailspektren ermittelt. Bei der Untersuchung von Anteilen unterschiedlicher Valenzen in einem Spektrum eines Elementes können direkt die Intensitäten ins Verhältnis gesetzt werden, da der Atomsensitivitätsfaktor S_i für alle Komponenten des Spektrums eines Elementes gleich ist.

Die Analyse der Spektren wurde durch Simulation und Anpassung von Peaks mittels *CASA XPS* durchgeführt. An allen Spektren der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Elemente wurde eine Shirley-Untergrundkorrektur durchgeführt. Die Rumpfniveauspektren der Elemente Sr, Ba, Ti, Gd, Sc und O wurden nur auf Position und Intensität angepasst und ausgewertet. Dabei wurden vorwiegend Lorentz-Gauß-Profilen von 30% Lorentz-Charakter verwendet. Die Mo 3d Spektren sind komplexer und nicht nach Standardliteratur anpassbar. In Abschnitt 4.1.4 ist daher die erarbeitete Vorgehensweise genauer erläutert.

3.4.2 PES mittels UV-Strahlung (UPS)

Aufgrund der geringen Anregungsenergie bei UPS (im verwendeten Aufbau $E_A = 22,12$ eV) werden vor allem Elektronen aus dem Valenzband durch den äußeren photoelektrischen Effekt herausgelöst. Aufgrund der niedrigen Anregungsenergie ist die mittlere freie Weglänge λ der angeregten Elektronen im Vergleich zu XPS weiter verkürzt auf <1 nm. Dadurch ist UPS noch oberflächensensitiver, wodurch Adsorbate an der Oberfläche eine hohe Auswirkung auf die Spektren haben. Da die Anregungsenergie auch näher an typischen Austrittsarbeiten liegt (3–6 eV), kann eine Bestimmung der Austrittsarbeit Φ_P der Probe mit höherer Genauigkeit ($\pm 0,1$ eV) durchgeführt werden. Die Sekundärelektronenkante wird gebildet durch Elektronen, die mit minimaler kinetischer Energie noch detektiert werden können. Entsprechend ist die maximale detektierte Energie E_B^{SEK} definiert durch $E_{kin} = 0$. Aus Gleichung (3.4-1) ergibt sich für die Austrittsarbeit Φ_P der Probe:

$$\Phi_P = E_A - E_B^{SEK} \quad (3.4-4)$$

3.5 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM)

Die hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) wurde für die Analyse der Mikrostruktur und Elementstöchiometrie von Targets verwendet. Durch Anlegen der Hochspannung zwischen Kathode und Anode (1–30 keV) wird ein Elektronenstrahl erzeugt, welcher durch elektromagnetische Linsen auf die Probe in der Probenkammer im Ultrahochvakuum fokussiert wird. Der Elektronenstrahl wird Punkt für Punkt über die Probe gerastert und löst an jedem Punkt auf der Oberfläche Elektronen sowie charakteristische Röntgenstrahlung aus, welche gemessen und ausgewertet werden.

Hier wurde das HREM *Philips XL30* mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDS-Detektor, Si-Kristall, Li gedriftet, auf N₂ Temperatur gekühlt) der Firma EDAX für die Stöchiometrieanalyse verwendet. Für die Bildgebung wurde die Detektion niederenergetischer Elektronen (50 eV) durch ein Sekundärelektronendetektor (SE) verwendet.

3.6 Rastertransmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie (STEM und EELS)

Rastertransmissionselektronenmikroskopie (*engl.* scanning transmission electron microscope, STEM) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (*engl.* electron energy loss spectroscopy, EELS) wurden an einer BST4/STO/SMO/STO/GSO Heterostruktur vorgenommen. Dies wurde im Rahmen einer Kollaboration mit Dr. Leopoldo Molina-Luna, Dr. Ricardo Egoavil, Prof. Dr. Gustaav Van Tendeloo und Prof. Dr. Johan Verbeeck, vom Institut EMAT (Electron Microscopy for Materials Science) der University of Antwerp in Belgien, durchgeführt und analysiert.

Für die Messungen wurde ein *Titan3 80-300* Rastertransmissionselektronenmikroskop von *FEI Co.* (*Field Electron and Ion Company*) mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV sowie einer Feldemissionskanone hoher Intensität (*engl.* high-brightness field-emission electron source, X-FEG) und einem hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektrometer verwendet.

Die STEM Proben wurden mit einer Ionenfeinstrahlanlage mit zwei Ionenstrahlen (*engl.* dual-beam focused ion beam, FIB) aus der Heterostruktur geschnitten und ausgedünnt.

Für die Messungen mittels ringförmiger Weitwinkel-Dunkelfelddetektoren (*engl.* high-angle annular dark field, HAADF) wurde der Elektronenstrahl auf ca. 1 Å auf die Probe fokussiert bei einem Konvergenzwinkel von 21 mrad und einem HAADF Sammelwinkel im Bereich von 41,5 mrad bis 94,9 mrad. Für die EELS Messungen im STEM wurde der Sammelwinkel auf 36 mrad gestellt. Die Probenpräparation und STEM-EELS-Messungen wurden an der University of Antwerp durchgeführt.

3.7 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (*engl.* atomic force microscopy, kurz AFM) zählt zu den Verfahren der Rastersondenmikroskopie und dient der Analyse von Oberflächen. Es kann eine Höhenauflösung im Bereich von typischerweise 0,1 nm bis 0,5 µm und eine laterale Auflösung von bis zu wenigen nm erreicht werden.

Es beruht auf dem Abtasten der Probenoberfläche mit Hilfe einer mikroskopisch kleinen Spitze, welche an einem Federbalken (*engl.* Cantilever) befestigt ist. Der Federbalken ist ungefähr 0,1 mm lang und die Spitze hat einen Radius von ca. 4 - 30 nm. Die Bewegung des Federbalkens wird durch die Reflexion eines Laserstrahls auf eine segmentierte Photodiode gemessen. Piezoantriebe ermöglichen ein präzises Einstellen des Scankopfes im Sub-Mikrometerbereich. In Abbildung 3-17 ist eine schematische Darstellung der Messgeometrie gegeben. Ein Rasterkraftmikroskop kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Der gängigste und hier verwendete Betriebsmodus, zur Auflösung der Topographie von Oberflächen, ist der sog. intermittierende Kontaktmodus (*engl.* tapping mode).

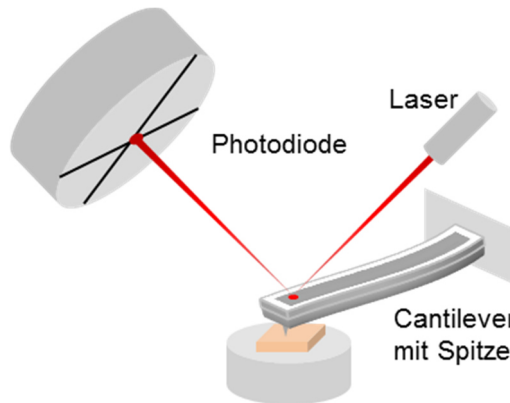


Abbildung 3-17: Schematische Anordnung der Komponenten eines Rasterkraftmikroskops.

Die wichtigste Information aus konventionellen AFM Messungen, neben der Visualisierung der Oberflächenmorphologie, ist die Rauheit. Hier wird die quadratische Rauheit R_q (engl. root mean square, rms) als Vergleichswert herangezogen. Diese ermittelt sich wie folgt:

$$R_q = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2 \quad (3.7-1)$$

$$\langle z \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N z(x_m, y_n) \quad (3.7-2)$$

M und N sind die Anzahl an Messpunkten in x- und y-Richtung und $z(x_m, y_n)$ ist der Höhenwert des m -ten Messung in x- und n -ten Messung in y-Richtung.

Da in AFM Messungen lediglich kleine Abschnitte der Schichtoberflächen betrachtet werden, ergibt sich ein Fehler von rund 10% aus der Auswertung wiederholter Messungen an einer Probe, selbst wenn die Messgenauigkeit der verwendeten Anlagen in der hier betrachteten Größenordnung unter 1-5% liegt, wie die Auflösung von Einheitszellstufen verdeutlicht (siehe Abschnitt 4.1.2).

Weiterführende Literatur zur Rasterkraftmikroskopie kann in [162,163] gefunden werden. AFM-Aufnahmen wurden an einem *DimensionTM 3100 Scanning Probe Microscope* von Veeco, einem *MFP 3D AFM* und einem *Cypher AFM* von Asylum Research erstellt.

3.8 Elektrische Messungen

Elektrische Messungen wurden in gängigen Geometrien verwendet um die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes zu bestimmen. Des Weiteren wurden Hochfrequenzmessungen durchgeführt, um die Eignung des SMO für Hochfrequenzanwendungen zu untersuchen.

3.8.1 Bestimmung des spezifischen Widerstands

Die Bestimmung des spezifischen Widerstands wurde vorwiegend über eine 4-Balken-Messmethode durchgeführt.

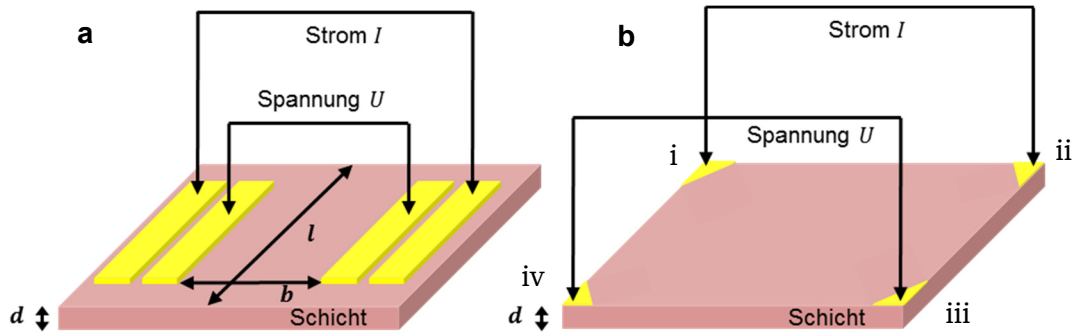


Abbildung 3-18: **a** Elektrodenanordnung und Kontaktierung bei der 4-Balken Messmethode. **b** Veranschaulichung der Van-der-Pauw-Geometrie.

Eine schematische Skizze zur Messmethode ist in Abbildung 3-18a gegeben. Über die äußeren Elektroden wird ein konstanter Strom durch die Probe gegeben. Eine Spannung wird an den inneren Elektroden abgegriffen. Für Proben, die ein ohmsches Verhalten zeigen, lässt sich aus dem Strom I , der gemessenen Spannung U , den Ausmaßen (Länge l , Dicke d) der Schicht und dem Abstand der inneren Elektroden b über Gleichung (3.8-1) der spezifische Widerstand ρ bestimmen. Dadurch werden Kontakt und Leiterwiderstände umgangen.

$$\rho = R \frac{l \cdot d}{b} = \frac{U \cdot l \cdot d}{I \cdot b} \quad (3.8-1)$$

Um Widerstände von Schichten unabhängig von ihren Dimensionen zu vergleichen, wird der Schichtwiderstand ρ_{\square} verwendet. Er ergibt sich durch Division des spezifischen Widerstands durch die Dicke d und wird in Ω/\square angegeben. \square („Quadrat“) steht für die Einheitsfläche und ist einheitenlos.

$$\rho_{\square} = \frac{\rho}{d} = R \frac{l}{b} \quad (3.8-2)$$

Die Messung kann zusätzlich durch sogenannten thermischen Drift aufgrund thermoelektrischer Spannungen verfälscht werden. Daher wird hier die Messung bei reversiblen Strom (*engl.* current-reversal method) angewendet [164]. Dabei wird die abfallende Spannung einmal bei positivem und einmal bei negativem Strom von gleichem Betrag gemessen. Es kann gezeigt werden, dass sich dadurch thermoelektrischen Spannungen aufheben, sodass Gleichung (3.8-3) für die Bestimmung des Widerstandes verwendet werden kann. U^+ und U^- sind hierbei die gemessenen Spannungen bei positivem und negativem Strom.

$$|U| = \frac{U^+ - U^-}{2} = R \cdot |I| \quad (3.8-3)$$

Eine äquivalente Methode zur Bestimmung des spezifischen Widerstands von dünnen Schichten liefert eine Messung in der Van-der-Pauw-Geometrie (siehe Abbildung 3-18b). Dabei werden 4 Permutationen der Kontaktierung der 4 Kontakte (im Folgenden i, ii, iii, iv) und deren Messung bei positivem und negativem Strom (unterschieden durch +, -) gemessen. Der spezifische

Widerstand errechnet sich dann aus den gemessenen Spannungen $U_{\text{Kontakt1},\text{Kontakt2}}^{+,-}$ durch Gleichung (3.8-4):

$$\rho_{vdP} = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \left(\frac{(U_{i,ii}^+ - U_{i,ii}^-) + (U_{ii,iii}^+ - U_{ii,iii}^-)}{2 \cdot |I|} + \frac{(U_{iii,iv}^+ - U_{iii,iv}^-) + (U_{iv,i}^+ - U_{iv,i}^-)}{2 \cdot |I|} \right) \cdot \frac{1}{2} \quad (3.8-4)$$

$$= \frac{\rho_{vdP,1} + \rho_{vdP,2}}{2}$$

Die beiden Verfahren sind äquivalent, was durch die Bestimmung des spezifischen Widerstandes nach beiden Methoden an derselben Probe nachgeprüft wurde. Die Abweichung der bestimmten Werte lag bei weniger als 2 %, weshalb Werte beider Messungen verglichen werden können. Als Kontakte wurden Goldschichten durch dünne Edelstahl-Masken mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit von SMO wurde darauf geachtet, dass die Goldschichten mindestens doppelt so dick waren wie die Schicht selber, um mehr als eine Größenordnung geringere Widerstände der Kontakte im Vergleich zur Schicht zu realisieren.

Messaufbau für Raum- und Tieftemperaturmessungen

Die Tieftemperaturmessungen wurden für beide Geometrien an einer nichtkommerziellen Messstation durchgeführt. Diese setzt sich zusammen aus einer Stromquelle *6221 DC and AC current source*, einem Spannungsmeter *2182a Nanovoltmeter* und einem Multimeter *2700 Multimeter/Data Acquisition System* von *Keithley Instruments Inc.* sowie einer PC-Station mit einem *LabView* Programm zum Setzen der Parameter und Aufnehmen der Messdaten.

Für die Durchführung der Messungen stand für jede Messgeometrie jeweils ein Messstab zur Verfügung. Für die 4-Balken-Geometrie wurde die Probe mit Golddrähten kontaktiert und langsam in einen Flüssig-Helium-Behälter eingelassen bis die Probe vollständig im Helium war. Die Temperatur wurde durch eine Diode direkt unterhalb der Probe gemessen. Für die Van-der-Pauw-Geometrie wurde die Probe durch Aufdrücken eingespannter Goldkontakte auf die Probe kontaktiert. Diese Messung wurde zum Messen des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur verwendet. Da bei Aufbringung der Kontakte in der Van-der-Pauw-Geometrie nur die äußersten Ecken bedeckt wurden, konnte die Probe auch nach der Messung noch auf Struktur und Oberflächenmorphologie untersucht werden.

3.8.2 Hochfrequenzmessungen

Für die Hochfrequenzmessungen wurden Strukturen als koplanare Wellenleiter (*engl. coplanar waveguide, CPW*) durch Lithographie und chemisches Ätzen aus SMO Schichten auf GSO Substraten hergestellt (siehe Abbildung 3-19). Zudem wurden CPWs von Gold auf GSO hergestellt um eine genaue Bestimmung der komplexen Dielektrizitätszahl von GSO im untersuchten Frequenzbereich zu extrahieren. Die so erhaltenen Strukturen weisen eine Genauigkeit von 2 µm in ihren Dimensionen auf. Jede CPW Struktur des SMO Proben ist 3 mm

lang und besteht aus einem mittleren Streifen (Transmissionsstreifen) mit einer Breite von 25 µm welcher das Hochfrequenz-Signal trägt und zwei Streifen von 280 µm Breite zur Erdung. Die Streifen liegen 25 µm voneinander getrennt vor. Die CPW der Gold Proben sind 3 mm lang mit einer Breite des Transmissionsstreifens von 20 µm sowie zwei 30 µm vom Transmissionsstreifen liegenden Streifen von 280 µm Breite zur Erdung. Die lateralen Dimensionen der CPWs wurden durch Messungen mit einem *Dektak 6M* Profilometer verifiziert.

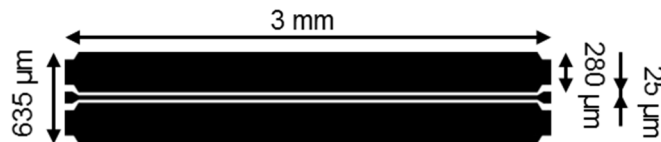


Abbildung 3-19: Ausmaße der hergestellten Koplanarwellenleiter für die Bestimmung des spezifischen Widerstands im Frequenzbereich von 0,1 bis 20 GHz.

Jeweils 8 solcher CPW Strukturen wurden pro Probe erstellt, um die Homogenität der Probe und Genauigkeit der Messungen nachprüfen zu können. Die CPW Strukturen können als sogenannte Zweitore aufgefasst werden, mit jeweils einem Eingangs- und Ausgangs-Tor an Transmissionsstreifen und Erdungsstreifen für die Transmissions- und Reflektionsmessung des Mikrowellensignals. Ein vektorieller Netzwerkanalysator *Anritsu 37397c*, welcher durch einen Messstandard kalibriert wurde (Kalibrier-Kit mit short-open-load-thru „SOLT“-Strukturen aus Gold auf Aluminiumoxid) wurde für die Messungen verwendet.

Der komplexe Streuparameter S , der bei der Messung ermittelt wird, kann als Matrix der Verknüpfung der Eingangs- und Ausgangs-Signale (a_1, a_2, b_1, b_2) betrachtet werden, welche durch Gleichung (3.8-5) gegeben ist. Der Zusammenhang der Messgrößen ist in Abbildung 3-20 wiedergegeben.

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (3.8-5)$$

Der darin enthaltene Vorwärts-Transmissionsfaktor S_{21} ist direkt mit der Einfügedämpfung (engl. insertion loss, a_I) über Gleichung (3.8-6) verbunden.

$$a_I = -10 \log |S_{21}|^2 \text{ dB} \quad (3.8-6)$$

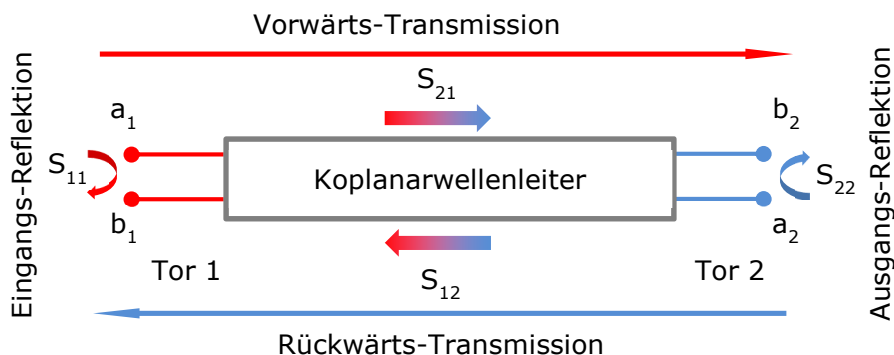


Abbildung 3-20: Schematische Darstellung der S-Parameter an einem Zweitor.

Durch Simulation der Einfügedämpfung und damit S_{21} kann der frequenzabhängige spezifische Widerstand ermittelt werden.

Der Industriestandard zur Simulation von elektrischen Schaltungen für die Hochfrequenztechnik *Agilent ADS* wurde für die hier durchgeführten Simulationen unter Verwendung der Momentenmethode verwendet [165].

3.9 Optische Messungen

Für Messungen der Transmission, Reflexion und diffusen Reflexion wurde das *LAMBDA 900 UV/Vis/NIR* von *PerkinElmer* verwendet. Dieses besitzt eine Xenonlampe für den sichtbaren und nahen infrarot Bereich, sowie eine Deuteriumlampe für den ultravioletten Bereich als Lichtquellen. Damit kann ein Spektralbereich zwischen UV- und nahem IR-Bereich untersucht werden. Das Gerät erlaubt Messungen im Wellenlängenbereich von 175 nm bis 3300 nm wobei alle Proben von 190 nm bis 1200 nm gemessen wurden. Das erzeugte Licht wird linienfokussiert und monochromatisiert, bevor es auf die Probe geleitet wird. Abhängig von der Art der Messung wird die Geometrie so gewählt, dass der Lichtstrahl transmittiert oder reflektiert wird, bevor er durch einen Photomultiplier detektiert wird.

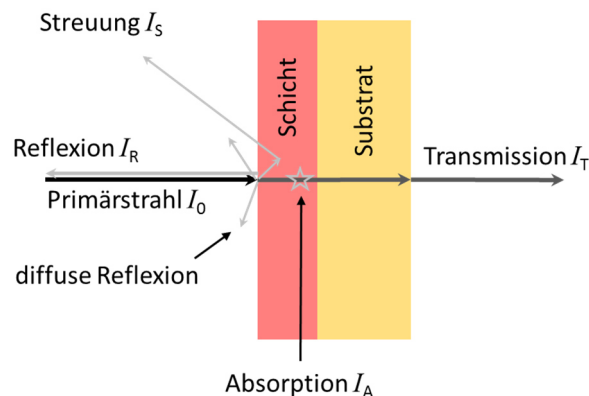


Abbildung 3-21: Schematische Darstellung der Prozesse bei senkrechtem Einfall von Licht in eine Probe.

In einer simplen Betrachtung der Vorgänge beim Durchstrahlen einer Probe mit Licht, wie in Abbildung 3-21 dargestellt, wird die Intensität I_0 des Primärstrahls durch Wechselwirkung mit der Probe in Transmission I_T , Reflexion I_R , Absorption I_A und Streuung I_S aufgespalten [166]. Gleichung (3.9-1) gibt diesen Zusammenhang wieder. Dabei werden mögliche Anregungen innerhalb der Materialien vernachlässigt, die zu Remission von elektro-magnetischer Strahlung führen können.

$$I_0 = I_T + I_R + I_A + I_S \quad (3.9-1)$$

Wird die Streuung außer Acht gelassen und Transmission I_T , Reflexion I_R und Absorption I_A ins Verhältnis zur Intensität des Primärstrahls I_0 gesetzt, so lassen sich Transmissionsgrad T , Reflexionsgrad R und Absorptionsgrad A definieren.

$$1 = T + R + A \quad (3.9-2)$$

Der Anteil der Streuung fließt zu unterschiedlichen Teilen in alle Messungen ein und kann nicht als separater Anteil gemessen werden. Mit der Messung der diffusen Reflexion R_{diff} kann eine Absorption A^* bestimmt werden, die mit der Kubelka-Munk Formel beschrieben wird. Damit können teilweise auch Rückschlüsse auf die Streuung S gezogen werden [167]. Die diffuse Reflexion R_{diff} kann mit der Reflexion einer unendlich dicken Schicht R_{∞} gleichgesetzt werden, wenn die Schicht dick genug ist und durch die Mehrfachstreuung Substrateffekte vernachlässigbar sind.

$$F(R_{\infty}) = \frac{1 - R_{\infty}^2}{2R_{\infty}} = \frac{A^*}{S} \quad (3.9-3)$$

$F(R_{\infty})$ entspricht demnach einer der Absorption proportionalen Größe, welche um den Vorfaktor $1/S$ verändert ist. Da die Messung der diffusen Reflexion keine reine Absorption, sondern auch einen Streuanteil beinhaltet, haben damit ermittelte Werte keine festgelegte Einheit, zeigen aber dieselben Abhängigkeiten [168].

Alle Messungen wurden im Vorfeld durch entsprechende Standards kalibriert. Die Transmission der Substrate wird durch eine Hintergrundmessung des leeren Probenhalters an der Luft kalibriert. Für die Schichten wird ein Substrat für die Hintergrundmessung zur Kalibrierung verwendet. Für die Reflexion wird eine gesputterte, 100 nm dicke und glatte Aluminiumschicht auf einem Al_2O_3 Substrat als Standard verwendet. Da der Reflexionsgrad von Aluminium zwischen 94% bei 280 nm und 88% bei 850 nm variiert, wird ein Wert von 91% für die Umrechnung verwendet [169,170]. Der gemessene Reflexionsgrad R ergibt sich demnach aus gemessener Intensität der Probe in Reflexion I_r und gemessener Intensität des Aluminium-Standards in Reflexion $I_{r,\text{Al}}$.

$$R = \frac{I_r}{I_{r,\text{Al}}} \cdot 0,91 \quad (3.9-4)$$

Die Reflexionsmessungen werden zudem unter kleinen Winkeln zur Oberflächennormalen der Proben durchgeführt, um die Winkelabhängigkeit der Messungen weitgehend vernachlässigen zu können. Bei der diffusen Reflexion wird eine Ulbricht-Kugel verwendet, um durch Mehrfachstreuung möglichst die gesamte nicht absorbierte Strahlung zu detektieren. Die Hintergrundmessung wird mit einer Teflon-Probe im Probenhalter durchgeführt. Die diffuse Reflexion lässt sich anschließend in eine der Absorption proportionale Größe umrechnen.

3.10 Simulation

Die Simulation der Leitfähigkeiten und optischen Eigenschaften wurden im Rahmen einer Kollaboration mit Jr. Prof. Dr. Hongbin Zhang durchgeführt.

Die Berechnungen der lokalen Dichtenäherung und dynamischen Molekularfeldtheorie (LDA + DMFT) wurden dabei unter Verwendung der „projection/embedding“-Implementierung im

WIEN2k Paket durchgeführt [171]. Das „auxiliary impurity“-Problem wurde unter Verwendung der kontinuierlichen Quanten-Monte-Carlo-Methode gelöst. Es wurden die lokalen Coulomb-Wechselwirkungsparameter $U = 4,5$ eV und $J = 0.7$ eV für die d -Orbitale von Mo verwendet (die gleichen Werte wie zuvor für SrRuO_3 [172]). Die Doppelzählung wurde durch die Annäherung an das vollständig lokalisierte Limit berücksichtigt. Die Gleichstrom-Leitfähigkeiten wurden nach der Vorgehensweise von Haule *et al.* [171] erhalten, wobei Vertex-Korrekturen vernachlässigt wurden. Die analytische Fortsetzung wurde mittels Padé-Verfahren durch Polynomanpassungen der niedrigen Frequenzdaten vorgenommen. Alle Berechnungen wurden durchgeführt mit Annahme einer kubischen Struktur und unter Verwendung des kubischen Gitterparameters $a = 3.976$ Å des Einkristalls [7].

Zur Berechnung optischer Eigenschaften wurde allein die lokale Dichtenäherung (LDA) verwendet. Dies ist durch den Quasiteilchen-Renormalisierungsfaktor von $Z = (1 - d\text{Im}\Sigma/d\omega_n)|_{\omega_n=0} \approx 0,8$ und damit nahe 1 gerechtfertigt. Σ ist hierbei die Eigenenergie auf der Matsubara-Frequenzachse (ω_n).

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse in 6 Unterkapitel untergliedert. Zunächst sind in **Unterkapitel 4.1** Vorarbeiten im Rahmen der Arbeit aufgeführt. **Unterkapitel 4.2** umfasst die Untersuchungen zur Optimierung des Wachstums von SMO Schichten sowie die Analyse struktureller Schichteigenschaften. Darauf aufbauend werden in **Unterkapitel 4.3** einige Aspekte der Ober- und Grenzflächeneigenschaften von SMO Schichten und Heterostrukturen behandelt. Elektrische und optische Eigenschaften von einkristallinen SMO Schichten sind in **Unterkapitel 4.4** wiedergegeben. Wachstum und Eigenschaften von SMO Schichten auf MgO und Al₂O₃ Substraten sind in **Unterkapitel 4.5** beschrieben. Im Anschluss ist eine strukturelle Charakterisierung SMO-basierter Heterostrukturen in **Unterkapitel 4.6** gegeben.

4.1 Experimentelle und analytische Vorarbeiten im Rahmen der Arbeit

Im Zuge der Arbeit waren diverse Vorarbeiten nötig, um das Wachstum von SMO und SMO-Heterostrukturen zu optimieren sowie Messungen von RHEED und XPS analysieren zu können.

4.1.1 Targetherstellung

Die wichtigsten Eigenschaften des Targets sind die hohe relative Dichte im Vergleich zur theoretischen Röntgendichte und die genaue Stöchiometrie der Kationen. Aufgrund der schwierigen Synthese von gesinterten SrMoO₃-Proben [88] wurde für das SMO-Wachstum mittels PLD ein SrMoO₄ Target im Mischoxidverfahren hergestellt. Dazu wird in mehreren Schritten zunächst über Festkörperreaktion ein SrMoO₄-Pulver hergestellt. Dabei wurden 99,99% reines Strontiumkarbonat (Sr(CO₃)) von *Sigma Aldrich* und 99,95% reines Molybdän-(VI)-Oxid (MoO₃) von *Merck* verwendet. Die Reinheitswerte beziehen sich auf die Reinheit der Ausgangsmetalle.

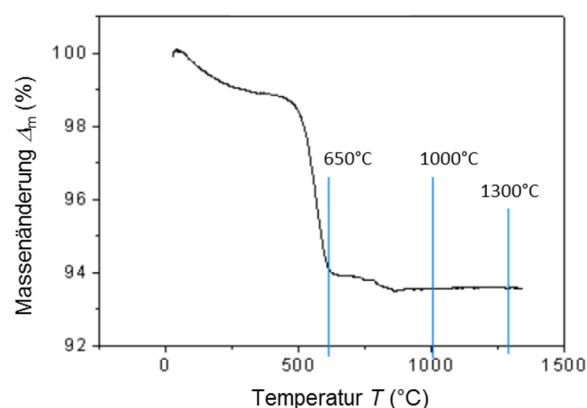


Abbildung 4-1: Ergebnis einer thermogravimetrischen Untersuchung des Gemisches aus SrCO₃ und MoO₃. Die blauen Linien zeigen die Temperatur von 600°C für die Kalzinierung und den Bereich von 1000-1300°C bei dem der Sinterprozess untersucht wurde.

Die Pulver werden in einem Massenverhältnis von 1:0,975 von $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ zu MoO_3 gemischt und mit einem Granat-Mörser homogenisiert, um eine genaue Stöchiometrie zu erhalten und die Festkörperreaktion zu erleichtern. Um die Reaktionstemperatur der Ausgangsmaterialien zu finden, wurde das Gemisch mittels Thermogravimetrie untersucht. Aus Abbildung 4-1 folgt ein Beginn der Reaktion bei 500°C welche bei ca. 650°C abgeschlossen ist. Diese liegt weit genug unter der Schmelztemperatur von MoO_3 von 795°C um eventuelle Schmelzreaktionen zu vermeiden. Eine Kalzinierung über 6 Stunden bei 650°C ist ausreichend, damit das gesamte Gemisch zu SrMoO_4 reagiert. Im letzten Schritt wird das Pulver zu einem Zylinder mit ca. 5 mm Höhe und 1,8 cm Durchmesser gepresst. Der Target-Zylinder wird bei 1200°C für 36 Stunden gesintert. Die so erhaltenen Targets sind weiß und weisen keine Risse auf.

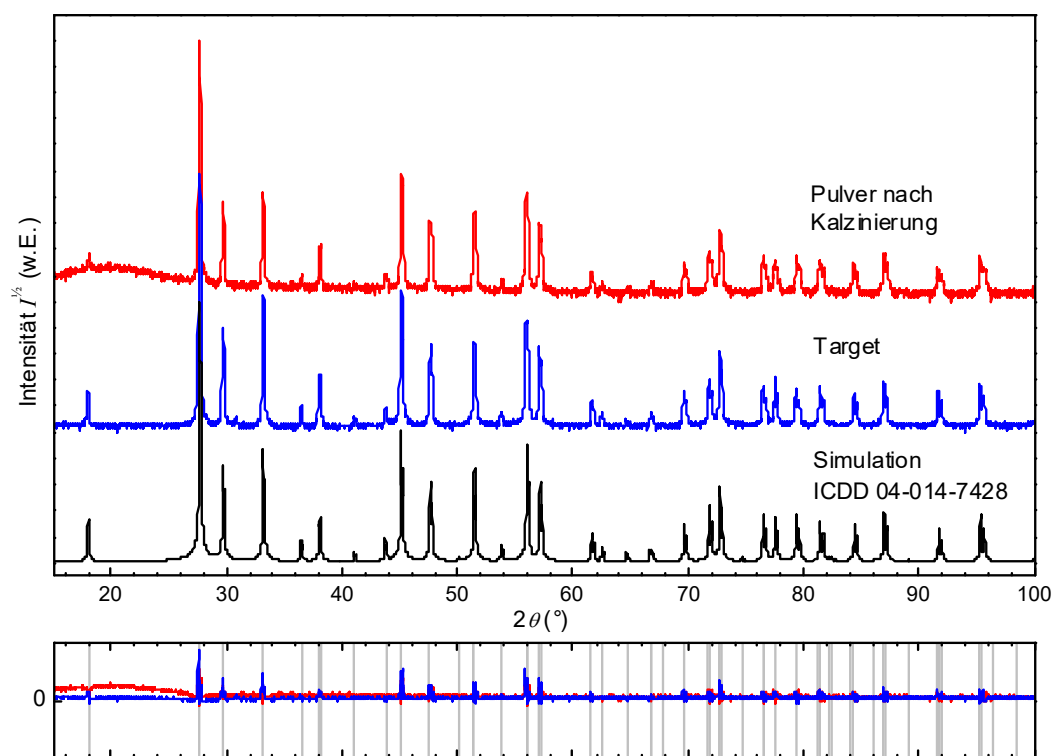


Abbildung 4-2: Auf die höchste Intensität normierte Röntgenbeugungsbilder des Pulvers nach der ersten Kalzinierung (rot), des gesinterten SMO-Targets (blau) und eines berechneten Beugungsbildes (mit dem Programm PDXL) für reines SrMoO_4 nach dem Powder-Diffraction-File: 04-014-7428 sind im oberen Graphen in Wurzelskala aufgetragen. Unten sind die Differenzplots, d.h. Die Abweichungen der Messungen vom simulierten Diffraktogramm aufgeführt.

Das hier aufgeführte Target hat eine Dichte von 96% der theoretischen Dichte ($4,7 \text{ g/cm}^3$) und weist, wie in Abbildung 4-2 ersichtlich ist, keine Fremdphasen auf. Das Röntgenbeugungsbild wurde direkt in einer parallel beam Geometrie am polierten Target gemessen.

Die Dichte der Targets wurde geometrisch durch die Bestimmung der Ausmaße und der Masse errechnet. Im Bereich um $2\theta = 20^\circ$ zeigt das Pulver eine Erhöhung des Untergrundes. Dies folgt aus der Messung durch eine Polymerfolie (Mylar). Das gesinterte Target zeigt eine grobkörnige

und dichte Mikrostruktur, wie in Abbildung 4-3 **b** zu sehen ist, welche für die Laserablation vorteilig ist. Die Stöchiometrie von Sr zu Mo wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestimmt und beträgt $49,5 \pm 2$ eV zu $50,5 \pm 2$ eV. . Im Laufe der Arbeit wurden vier gleichwertige SMO Targets auf diese Weise hergestellt, welche im Rahmen der Messgenauigkeit dieselbe Stöchiometrie aufweisen.

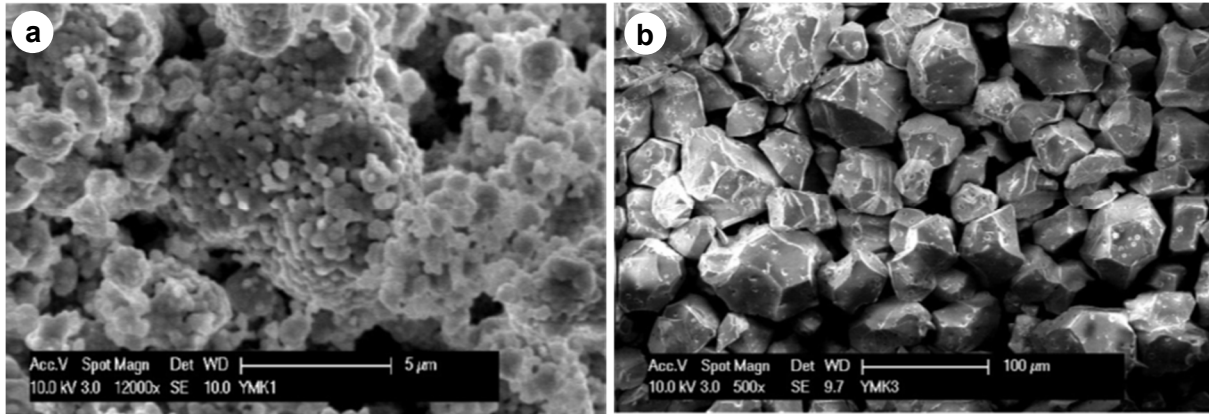


Abbildung 4-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen **a** des Pulvers nach dem Kalzinieren und **b** einer freigelegten Bruchstelle des gesinterten SrMoO₄ Targets.

Als STO Target wurde ein kommerzieller 1 mm dicker Einkristall mit 2 cm Durchmesser von *SurfaceNET* verwendet. Das Pulver für die BST-Targets in Darmstadt wurde über ein Standard Sol-Gel-Verfahren [173] und Festkörperreaktionen hergestellt. Die Ausgangskemikalien zur Pulverherstellung waren Bariumacetat *Puratronic*, (99,999%, Metallbasis) und Strontiumacetat · 0,5 H₂O *Puratronic*, (99,9965%, Metallbasis) von *Alfa Aesar* und Titan(IV)isopropanolat (99,999%) von *Sigma Aldrich*. Die erhaltenen BST-Pulver wurden im Mörser homogenisiert und bei 1000°C kalziniert. Anschließend wurden die Pulver zu einem Zylinder gepresst und bei 1280°C für 6 Stunden gesintert. Die so erhaltenen Targets wiesen im Röntgenbeugungsdiagramm keine Fremdphasen auf und hatten eine Dichte von 93-96% der theoretischen Dichte.

4.1.2 Substratpräparation

Die Behandlung von Oberflächen ist schon lange ein eigenes Forschungsfeld, um beste Voraussetzungen für kontrolliertes Wachstum zu schaffen. Die hier verwendeten Substrate wurden mehrfach untersucht, um atomar-glatte stufige Oberflächen zu realisieren. Dies diente als Grundlage für die hier verwendeten Oberflächenbehandlungen. Für STO wird eine Behandlung nach Kawasaki *et al.* [174] (welche von Koster *et al.* nochmals genauer untersucht wurde [175]) in einer gepufferten HF-Lösung vorgenommen mit anschließendem Anlassen bei 950 °C für eine Stunde unter Atmosphäre. GSO wurde nach Dirsyte *et al.* [176] bei 1000 °C für 4 Stunden unter Atmosphäre angelassen. Obwohl für GSO ebenso eine nasschemische Behandlung nach Kleibeuker *et al.* [177] besteht, konnte dadurch keine Verbesserung der Oberfläche oder des Wachstumsverhaltens festgestellt werden. Zur Oberflächenbehandlung von

MgO liegen viele Arbeiten vor, die in Summe nicht konsistent sind [178-180], da diese stark vom Reinheitsgrad der MgO-Einkristalle abhängen. Daher wurde eine Behandlung der vorliegenden MgO Substrate im Rahmen einer Bachelorarbeit von Alexander Janisek genauer untersucht [41]. Als optimale Behandlung erwies sich das Anlassen für eine Stunde bei 1000 °C mit anschließender dreistündiger Wärmebehandlung bei 150 °C und Entnahme der Substrate bei 150 °C nach Behandlung.

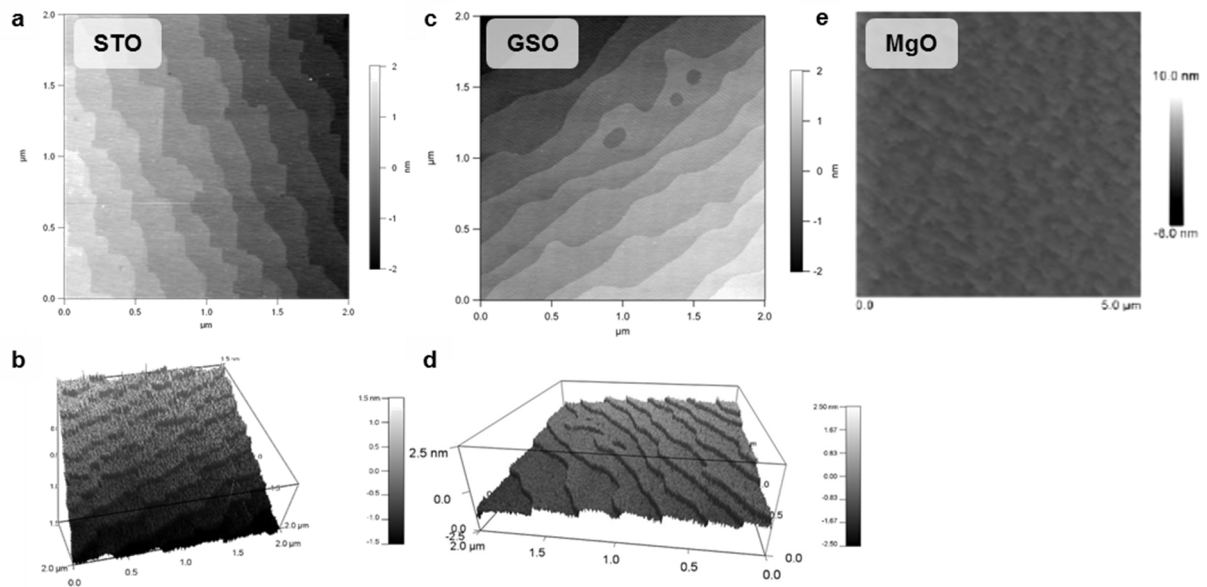


Abbildung 4-4: AFM Aufnahmen von STO (a, b) GSO (c, d) und MgO (e) Oberflächen nach den jeweiligen optimierten Oberflächenbehandlungen. Alle drei verwendeten Substrate zeigen atomar-glatte stufige Oberflächen als Grundlage für epitaktisches Wachstum.

In Abbildung 4-4 sind rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der resultierenden Substratoberflächen nach den jeweiligen Behandlungen von STO, GSO und MgO dargestellt. Alle drei verwendeten Substrate zeigen atomar-glatte stufige Oberflächen als Grundlage für epitaktisches Wachstum.

4.1.3 Intensitätsstabilität der verwendeten RHEED Anlage

Mechanische Schwingungen und periodisch variierende magnetische Felder in der Depositionskammer können zu periodischen Schwankungen der Intensität führen. Um diese von Wachstumsoszillationen unterscheiden zu können, wurden mögliche Ursachen und Abhängigkeiten direkt am Primärstrahl ohne Substrateinfluss untersucht. Wie in Abbildung 4-5 ersichtlich ergeben sich Intensitätsschwankungen durch die Rotation der Targets. Da die Gesamtintensität (grüne Linie in Abbildung 4-5) keine Oszillationen aufweist, folgen die Intensitätsschwankungen aus der Ablenkung des Primärstrahls. Es zeigt eine Abhängigkeit des Oszillationsintervalls mit der Targetrotationsfrequenz. Um zwischen mechanischen und magnetischen Ursachen unterscheiden zu können, wurden die Intensitätsverläufe bei 30 kV und 50 kV Beschleunigungsspannung betrachtet.

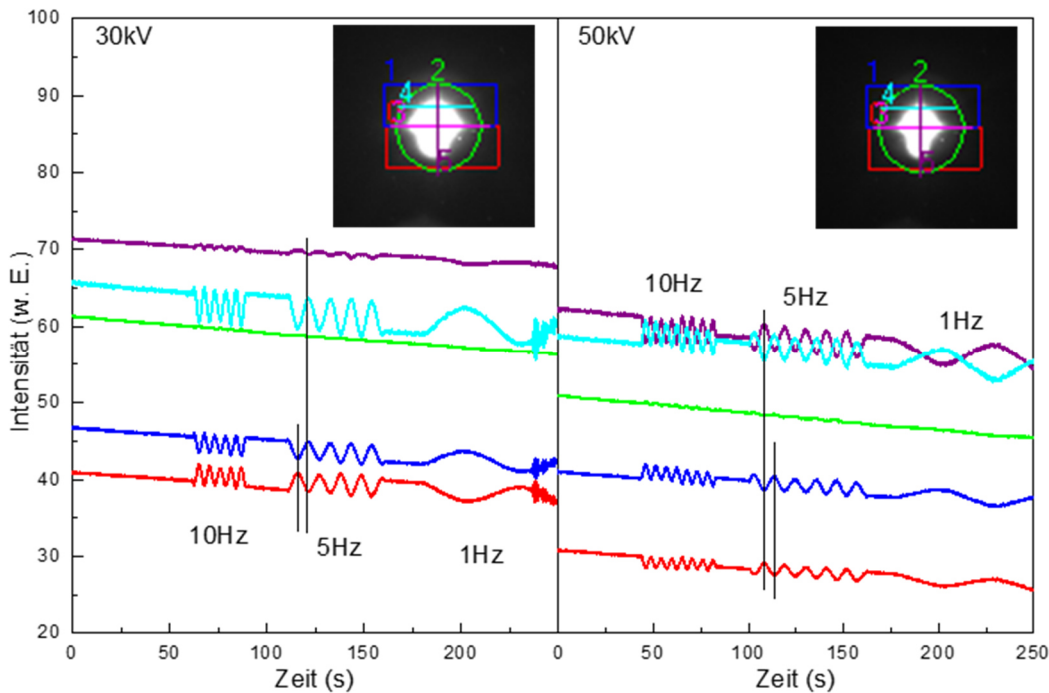


Abbildung 4-5: Intensitätsschwankungen durch Ablenkung des Primärstrahls in der Depositionskammer ohne Targets bei Beschleunigungsspannungen von 30 kV (links) und 50 kV (rechts) und Targetrotationsfrequenzen von 10 Hz, 5 Hz und 1 Hz. Die Einschübe zeigen die Wahl der betrachteten Bereiche des Primärstrahls.

Es konnte keine verstärkte Ablenkung bei höherer kinetischer Energie der Elektronen festgestellt werden, wie durch die Lorenzkraft ($\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B}$) zu erwarten wäre. Es konnte auch gezeigt werden, dass keine Abhängigkeit der Oszillationsamplitude vom Abstand des Primärstrahls zum Targetmanipulator besteht. Magnetische Ursachen sind daher unwahrscheinlich. Um die Richtung der Ablenkung zu bestimmen, wurden vertikale und horizontale Linien durch den Primärstrahl betrachtet. Bei 30 kV Beschleunigungsspannung zeigt die horizontale Linie starke Oszillationen, wohingegen die Vertikale nahezu konstant bleibt. Bei 50 kV Beschleunigungsspannung zeigen beide Linien starke Oszillationen. Zusammenfassend sind mechanische Ursachen der Grund für eine Ablenkung des Primärstrahls durch die Targetrotation in vertikaler und in geringem Maße horizontaler Richtung, welche die Intensitätsverläufe während des Schichtwachstums maßgeblich beeinflussen. Daher wurde für kurze Depositionen (<20 Monolagen) nur der Target-Sweep und keine Targetrotation verwendet. Bei dickeren Schichten wurde eine Targetrotationsfrequenz von 1 Hz verwendet, um generierte Schwankungen von den Wachstumsoszillationen der Schicht unterscheiden zu können. Neben der Ablenkung des Strahls besteht eine intrinsische Abnahme der Intensität mit der Zeit, weshalb häufig während des Schichtwachstums die Intensität nachgeregelt werden musste.

4.1.4 Anpassung der Mo 3d Rumpfniveauspektren aus XPS Messungen

Das Mo 3d Spektrum des SMO mit Mo^{4+} -Zustand ist dem Mo 3d Spektrum von MoO_2 mit Mo^{4+} -Zustand sehr ähnlich und zeigt für gewöhnlich eine 3-4 Peak-Struktur. Die zusätzlichen Peaks wurden für MoO_2 [181-183], sowie für SMO [99] und Mo-basierte Perowskite und Doppelperowskite [184-186] oft mit Mo^{5+} -Zuständen beschrieben, obwohl kein binäres Oxid mit Mo^{5+} -Zustand bekannt ist [8]. Scanlon *et al.* haben durch präzise PES-Messungen, Bandstrukturechnungen und Simulation des Valenzbandspektrums gezeigt, dass sich das komplexe Mo 3d Spektrum allein durch den Mo^{4+} -Zustand ergibt [187].

Abbildung 4-6 zeigt Mo 3d Spektren von MoO_2 und SMO. Die Peakstruktur der Mo 3d-Spektren von Mo^{4+} lässt sich durch zwei Dubletten anpassen ($\text{Mo } 3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$), bei denen $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ jeweils um 3,13 eV versetzt liegen. Die Aufspaltung in Dublette folgt aus der Spin-Orbit-Kopplung der Endzustände und ist vergleichbar zur Literatur [159]. Die Dubletten folgen aus abgeschirmten (s, *engl.* screened) und nicht abgeschirmten (u, *engl.* unscreened) Endzuständen. Bei einer hohen Elektronendichte am Fermi-niveau kann der ionisierte Endzustand nach Anregung eines Elektrons direkt von den Valenzelektronen abgeschirmt werden, wodurch das angeregte Elektron mit höherer kinetischer Energie detektiert werden kann [188].

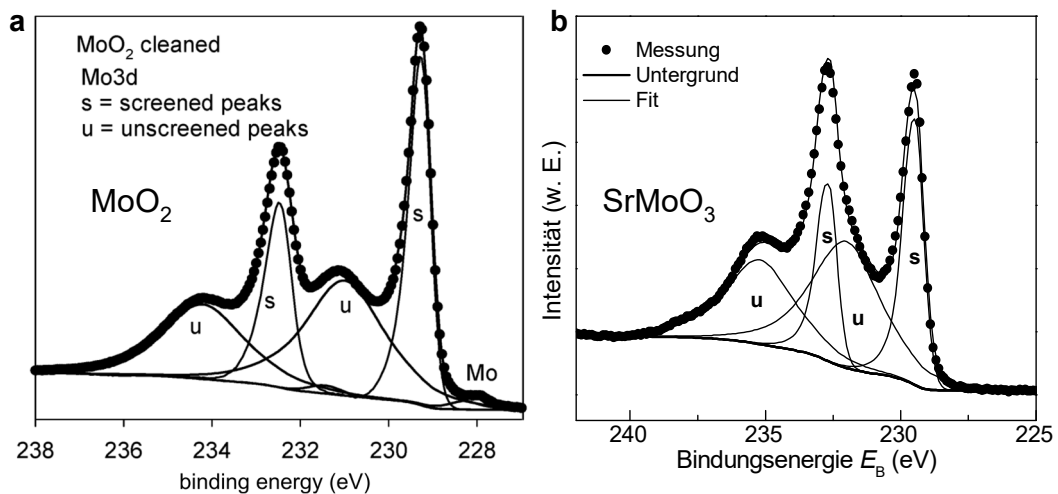


Abbildung 4-6: XPS-Detaillspektren der Mo 3d Rumpfniveaus für **a** MoO_2 aus [187] und **b** SrMoO_3 aus Messungen an einer optimierten SMO-Schicht (siehe Abschnitt 4.3.3).

Die abgeschirmten Peaks haben eine asymmetrische Form und werden, wie auch Mo^0 -Peaks, durch ein Lorentz-Gauß-Profil von 30% Lorentz-Charakter mit einer Asymmetrie-Funktion im Verhältnis 1:1.5 angepasst, wie es für metallische Elemente üblich ist [159,187]. Die nicht abgeschirmten Peaks sind symmetrisch und zeigen 80% Lorentz-Charakter [187]. Dieses Profil ergibt sich aufgrund der Ausweitung der Lebensdauer des Endzustandes durch die Abschirmung [189,190]. Solche Effekte aufgrund von Elektronen-Korrelation und Ladungstransferabschirmung (*engl.*, charge transfer screening) konnten auch für Ruthenate [191], Nickelate [192] und Manganate [193] beobachtet werden. Des Weiteren können die

Mo⁶⁺-Peaks durch ein Lorentz-Gauß-Profil von 30% Lorenz-Charakter angepasst werden. Alle Mo 3d Spektren wurden demnach mit vier Doubletten für Mo⁶⁺, Mo⁴⁺ u, Mo⁴⁺ s und Mo⁰ angepasst.

4.2 SrMoO₃ Schichtwachstum

Im Laufe dieser Arbeit wurden umfangreiche Studien der Wachstumseigenschaften, der sich ergebenden Struktur und der resultierenden Leitfähigkeit unternommen. Vor allem in Hinblick auf die Variation teilweise unüblicher Prozessparameter wie Gasfluss und Pulsfrequenz wurde das Wachstumsverhalten untersucht. Ein Vergleich des Wachstums in unterschiedlichen reduzierenden Atmosphären (UHV, Ar, H₂+Ar) dient dazu, ein erweitertes Verständnis zur Optimierung von Schichten reduzierter und metastabiler perowskitischer Oxide zu schaffen. Des Weiteren wurde der Einfluss von Zwischenschichten aus SrTiO₃ auf die Epitaxie von SMO auf GSO untersucht. Die so optimierten Schichten wurden auf Homogenität und Veränderung der strukturellen sowie physikalischen Eigenschaften mit zunehmender Schichtdicke untersucht.

4.2.1 Direkte Epitaxie von SrMoO₃ auf GdScO₃

Im Laufe der Wachstumsstudien zu SMO konnte das Wachstumsverhalten von SMO auf GSO aus [38] reproduziert werden. Dabei wurde das strukturell beste Wachstum (reinphasig, geringe Mosaizität, geringe Oberflächenrauheit) in einem Gemisch aus 2,5 % Wasserstoff und Argon (H₂+Ar) erhalten. Die Schicht weist einen spezifischen Widerstand von 26 µΩcm bei Raumtemperatur auf, den bis dahin niedrigsten Wert für eine oxidische Schicht. Die Wachstumsbedingungen sowie weitere Schichteigenschaften sind in Tabelle 4-1 zusammengetragen.

Tabelle 4-1: Auflistung relevanter Wachstumsparameter und Eigenschaften einer optimierten SMO Schicht auf GSO. Die Parameter sind: Temperatur T , Gasatmosphäre, Druck P , Gasfluss η , Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz f , Energiedichte E_D , Dicke d , Gitterkonstante entlang der Wachstumsrichtung c , spezifischer Widerstand ρ , und Oberflächenrauheit R_q .

T	Gas	P	η	Pulse	f	E_D	d	c	ρ	R_q
°C		mTorr	sccm		Hz	J/cm ²	nm	Å	µΩcm	nm
650	H ₂ +Ar	50	6	3000	4	1,5	51±1	3,984	26±1	0,18±0,02

Ein vollständiges Röntgendiffraktogramm, eine detailliertere Ansicht des Bereiches um SMO 002 und die Rockingkurve sind in Abbildung 4-7 gegeben. Es ergibt sich keine weitere Phase neben der SrMoO₃ Phase, welche in (001)-Orientierung vorliegt. Die stark ausgeprägten symmetrischen Laue-Oszillationen deuten auf eine sehr geringe Variation der Gitterabstände innerhalb der Schicht sowie eine glatte Oberfläche hin. Die Rockingkurve ist schmal und weist kaum diffusen Untergrund auf, was auf sehr geringe Defektdichten innerhalb der Schicht

schließen lässt. Die Gitterkonstante von $c = 3,984 \text{ \AA}$ ist deutlich geringer als die in [38] erhaltene von $c = 4,019 \text{ \AA}$ und führt zu einem um 0,2 % verkleinerten Einheitszellvolumen im Vergleich zur nicht verzerrten kubischen Kristallstruktur von SMO.

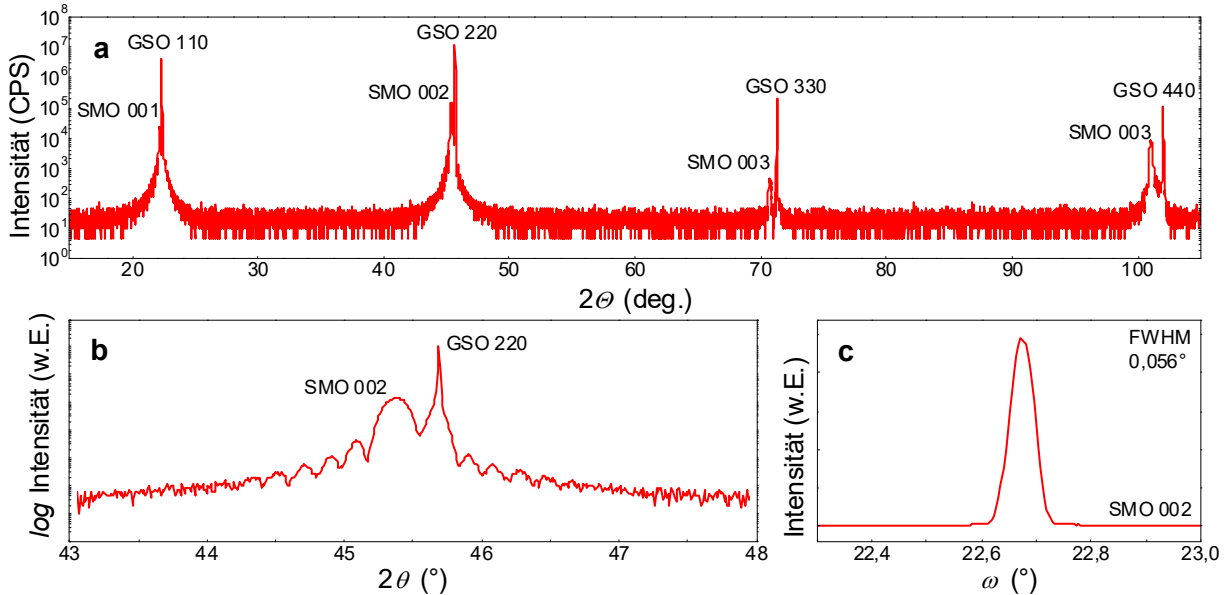


Abbildung 4-7: **a** 2θ-θ Röntgendiffraktogramm einer SMO Schicht auf einem GSO Substrat. **b** Vergrößerte Darstellung des 2θ-θ Röntgendiffraktogramms um den SMO 002 Reflex. **c** Rockingkurve um den SMO 002 Reflex.

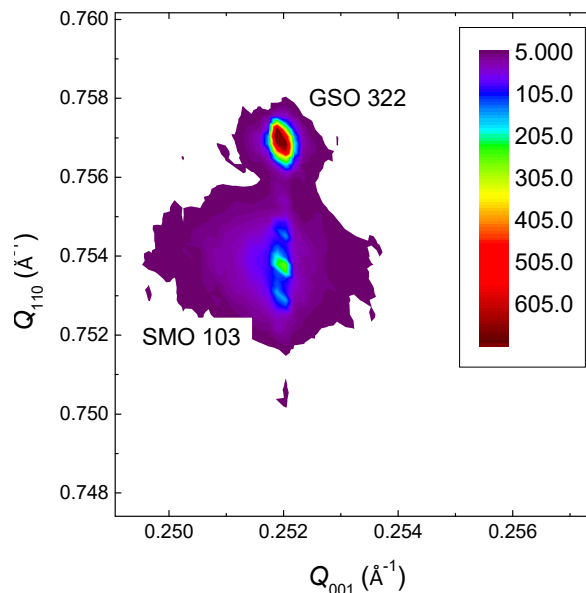


Abbildung 4-8: Abbildung des reziproken Raumes (RSM) um den GSO 332 Reflex. Q_{110} bezeichnet die reziproke Raumrichtung senkrecht zur Schichtoberfläche und Q_{001} innerhalb der Schichtebene gemäß der [110] und [001] Richtungen des GSO-Substrates.

Die gemessene Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = 0,056^\circ$ ist zurückzuführen auf das Auflösungslimit des Diffraktometers mit Standardoptiken. Die tatsächliche Breite beträgt $0,003^\circ$, welche durch Verwendung von einem zusätzlichen Analysator-Kristall (2xGe 220)

ermittelt wurde. Dies entspricht auch der Halbwertsbreite des GSO-Substrates. Ein genauerer Vergleich der Rockingkurven, sowie die Auswertung durch Anpassung der Messkurven mit Gauss-Profilen kann in Anhang A gefunden werden. Aus der Abbildung des reziproken Raumes um den GSO 332 Reflex in Abbildung 4-8 lässt sich eine Anpassung der Gitterkonstanten a und b in der Schichtebene an die pseudokubische Gitterkonstante $a^* = 3,965 \text{ \AA}$ des GSO-Substrates ableiten. Dies trifft auf alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten auf GSO zu. Die hier gezeigte Abbildung wurde durch Messung mit 2x Ge 220 Primärmonochromator und einem 2x Ge 220 Analysator auf der Sekundärseite durchgeführt. Dadurch können selbst geringe Abweichungen ($<0,002 \text{ \AA}$) der Gitterkonstanten a und b ermittelt werden. Zudem werden die Laue-Oszillationen auch in der RSM sichtbar.

Die Oberfläche der SMO Schicht wurde mittels Röntgenreflektometrie und AFM untersucht, welche in Abbildung 4-9 zu sehen sind.

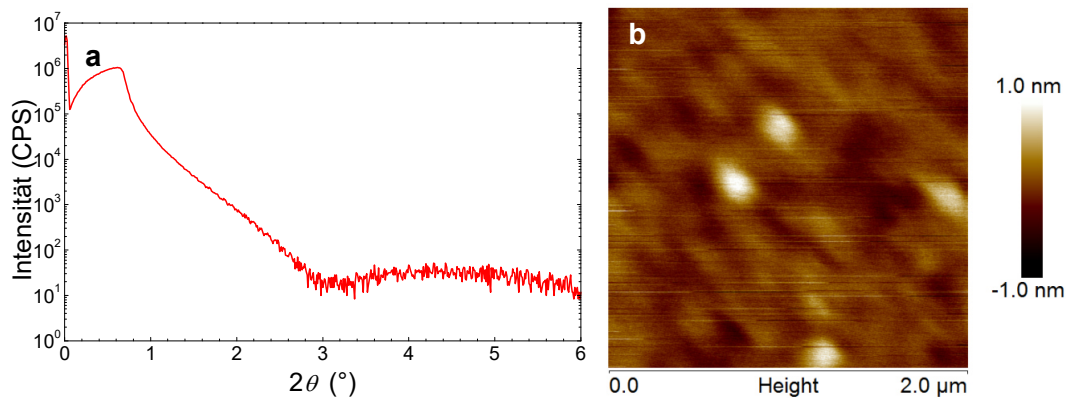


Abbildung 4-9: **a** Röntgenreflektogramm und **b** AFM Abbildung ($2 \times 2 \mu\text{m}$ große Fläche) einer optimierten SMO-Schicht auf einem GSO-Substrat.

Obwohl das AFM-Bild und die Oberflächenrauheit von $R_q = 0,18 \pm 0,02 \text{ nm}$ auf eine sehr glatte Oberfläche deuten, so sind trotzdem keine Einheitszellstufen sichtbar. Aus dem Reflektogramm lässt sich ebenso eine inhomogene Schichtoberfläche ableiten, welche nicht durch ein einfaches Schichtmodell simulierbar war. Dies folgt aus einer unmittelbaren Oxidation der Schichtoberfläche und der damit einhergehenden Aufrauhung und Inhomogenisierung der Schicht. Weitere Untersuchungen der Oberflächenbeschaffenheit sowie Schichthomogenität sind in den Abschnitten 4.2.4 und 4.3.1 beschrieben. RHEED wurde als komplementäre Methode zu XRR und AFM verwendet, um eine *in situ* Untersuchung der Oberfläche durchzuführen. RHEED-Beugungsbilder zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Schichtwachstums sind in Abbildung 4-10 gegeben.

Aus dem Röntgenreflektogramm und RHEED-Beugungsbildern kann die epitaktische Beziehung $(001)[100]_{\text{SMO}} \parallel (110)[001]_{\text{GSO}}$ ⁵ von SMO und GSO erschlossen werden. Eine genauere

⁵ Die epitaktische Beziehung $(001)[010]_{\text{SMO}} \parallel (110)[001]_{\text{GSO}}$ wäre als Definition gleichwertig, verändert jedoch die Richtungsbeziehungen.

Veranschaulichung der resultierenden Richtungs- und Reflexbeziehungen ist in Anhang B aufgeführt. Im Gegensatz zu XRR und AFM zeigt das RHEED-Bild am Ende des Wachstums keine nennenswerte diffuse Streuung oder starke Verbreiterung der Reflexe, welche auf eine ungeordnete inhomogene Oberfläche deuten würde. Über das gesamte Wachstum konnten keine Wachstumsoszillationen im RHEED beobachtet werden, was auf ein eher untypisches Schichtwachstum zurückgeführt werden kann.

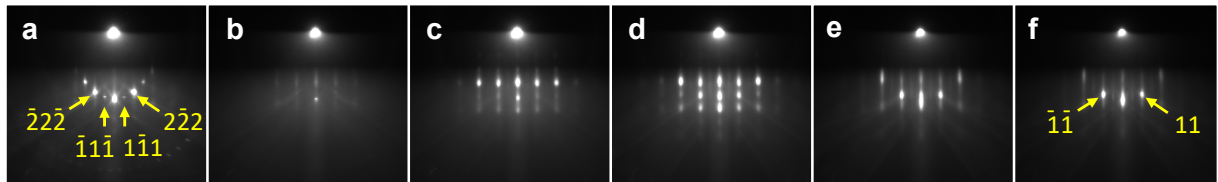


Abbildung 4-10: **a** RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung. RHEED-Beugungsbilder der SMO Oberfläche nach ≈ 1 nm **b**, ≈ 3 nm **c**, ≈ 10 nm **d**, ≈ 30 nm **e** und ≈ 51 nm **f** entlang der $[\bar{1}1]$ -Richtung innerhalb der Schichtebene.

Wird die Evolution der Oberfläche anhand von RHEED-Beugungsbildern während des Wachstums betrachtet, so ergibt sich zunächst eine deutliche Aufrauhung der Oberfläche, welche sich mit voranschreitendem Schichtwachstum wieder glättet. Dieses Verhalten wurde in Ref. [38] bereits beschrieben und konnte hier in noch deutlicherem Maß beobachtet werden. Eine erste Erklärung wurde durch eine geringe Benetzbarkeit des Substrates durch die Schicht gegeben.

Die Benetzbarkeit folgt aus den Ober- und Grenzflächenenergien, welche den klassischen Wachstumsmodi zugrunde liegen. Allerdings kann das Verhalten zu keinem der klassischen Wachstumsmoden gezählt werden. Wird Gleichung (2.2-1) betrachtet, so ergibt sich, dass die Summe der Schichtoberflächenenergie, Grenzflächenenergie und weiteren Energien innerhalb der Schicht, wie die Verspannungsenergie, zunächst erhöht ist und mit zunehmendem Wachstum abnimmt. Eine mögliche Ursache ist die Verspannung durch Verkipfung und Rotation der BO_6 -Oktaeder. Dies ist in Abbildung 4-11 veranschaulicht. Es ist gut zu erkennen, dass die orthorhombische Struktur des GSO deutliche Verkipfungen und Rotationen der BO_6 -Oktaeder zur Folge hat. Dies könnte Verspannungen an der Grenzfläche verursachen. Diese Verspannungen können in der aufgetragenen Schicht mit zunehmender Schichtdicke graduell abgebaut werden. Solch ein Verhalten konnte z. B. beim Wachstum von $SrRuO_3$ auf GSO und beim Wachstum von $(La,Sr)MnO_3$ auf $NdGaO_3$ gezeigt werden [194,195]. Hier ist anzumerken, dass im Fall von SRO auf GSO diese Verspannungen in den ersten 4 EZ Lagen abgebaut werden [195]. Dies würde zu einem konstanten Energiebetrag U_{tilt} führen, welcher durch Abbau mit voranschreitendem Wachstum immer weniger ins Gewicht fällt.

Eine weitere mögliche Erklärung könnte durch die polare Grenzfläche zwischen SMO und GSO geliefert werden, was im Fall von $EuMoO_3$ als mögliche Ursache für ähnliches Wachstumsverhalten erwähnt wurde [106]. In der Fachliteratur wird diskutiert, ob es an Grenzflächen zwischen sogenannten $(3+,3+)$ -Perowskiten wie GSO (Gd^{3+}, Sc^{3+}) und

(2+,4+)-Perowskiten wie SMO ($\text{Sr}^{2+}, \text{Mo}^{4+}$) je nach Abfolge der AO- und BO_2 -Lagen aufgrund der sich ausbildenden Dipole zu einer polaren Katastrophe kommen kann.

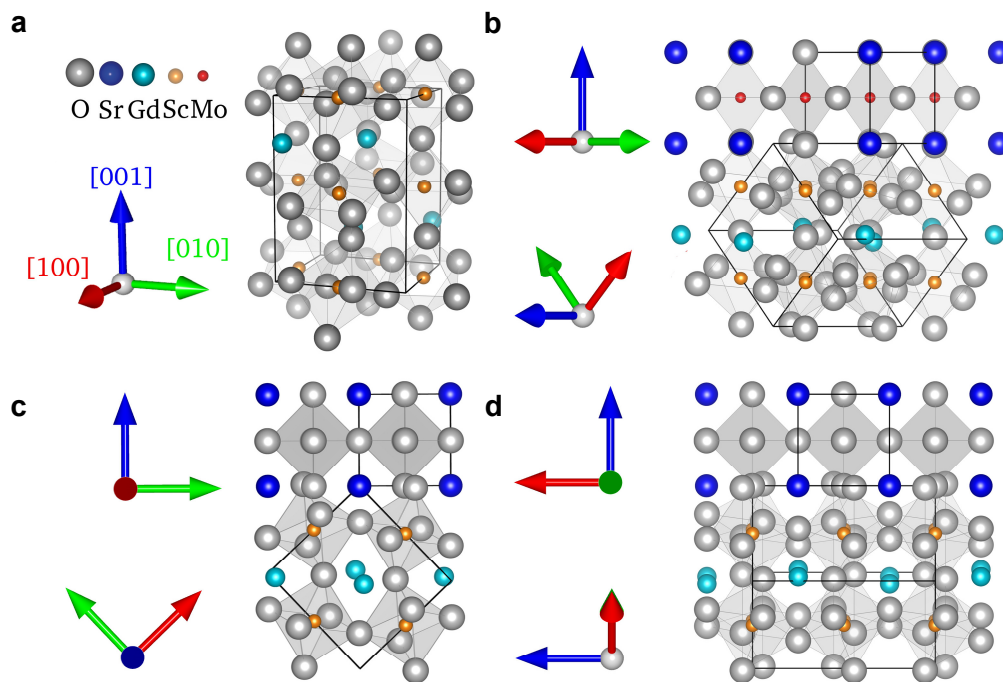


Abbildung 4-11 a Veranschaulichung der Kristallstruktur von GdScO_3 (GSO). Veranschaulichung der Atomanordnung und epitaktischen Beziehung von SrMoO_3 (SMO) zu GSO entlang der kubischen Richtungen [110] b, [100] c und [010] d.

Dies folgt aus der Polarität der (3+,3+)-Perowskite, in denen die AO-Lagen nominell 1+, und die BO_2 -Lagen 1- geladen sind. Diese führt zu einer Verlagerung von 0,5 Ladungsträgern pro Formeleinheit einer Monolage (10^{13} - 10^{14} cm^{-2} Ladungsträger) zur Grenzfläche hin [196-198]. Dieses Konzept führt auf Arbeiten von Hwang *et al.* zurück, welche die Grenzfläche zwischen den Bandisolatoren SrTiO_3 und LaAlO_3 untersuchten [59] und eine leitfähige Grenzfläche feststellten. Im Fall von SMO auf GSO müssten die Mo-Ionen grade in den ersten Lagen die Elektronen aufnehmen, wodurch sich Ihre Valenz auf Mo^{3+} senken würde. Dieser Valenzzustand ist im Gegensatz zu SrTiO_3 allerdings thermodynamisch sehr instabil, was zu einer Erhöhung der Gesamtenergie im System führen könnte. Durch die leitfähige Natur von SMO, würden mit voranschreitendem Wachstum und damit einhergehend der hohen Ladungsträgeranzahl, die 0,5 Ladungsträger pro Formeleinheit einer Monolage immer weniger ins Gewicht fallen, was wiederum die Energie senken könnte.

4.2.2 Einfluss von SrTiO_3 -Zwischenschichten auf GdScO_3 -Substraten auf das Wachstum von SrMoO_3

Durch das beschriebene Wachstumsverhalten von SMO auf GSO und die Aufräuhung ist die Optimierung und Untersuchung der Eigenschaften gerade bei sehr dünnen Schichten ($< 10 \text{ nm}$) problematisch. Als potentielle Zwischenschicht wurde SrTiO_3 (STO) in Betracht

gezogen. Es eignet sich dadurch, dass es sowohl die polare Katastrophe durch Valenzanpassung aufnehmen [199] als auch die Verkipfung und Rotation von BO_6 -Oktaedern ausgleichen kann [200]. Daher wurde das Schichtwachstum von STO auf GSO optimiert und das Wachstum von SMO auf der STO/GSO Heterostruktur untersucht. STO lässt sich in einem großen Parameterbereich mit Intensitätsoszillationen wachsen, welches es ermöglicht, die Anzahl der Lagen exakt zu bestimmen und gezielt einzustellen. Die Wachstumsbedingungen der Schichten, sowie typische Bereiche der Wachstumsparameter für STO Wachstum sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Auflistung relevanter Wachstumsparameter und Eigenschaften optimierter STO Schichten auf GSO. Die angegebenen Parameter sind: Anzahl der Lagen, Temperatur T , Gasatmosphäre, Druck P , Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz f , Energiedichte E_D und Dicke d .

Lagen	T °C	Gas	P mTorr	Pulse	f Hz	E_D J/cm ²	d nm
5	650	UHV	10^{-5}	98	2	0,55	2
6	630	UHV	10^{-5}	123	2	0,5	2,4
1-50	600-700	UHV, O ₂	10^{-6} - 10^{-3}	≈ 20 -1000	2-4	$\approx 0,3$ -0,9	$\approx 0,4$ -20

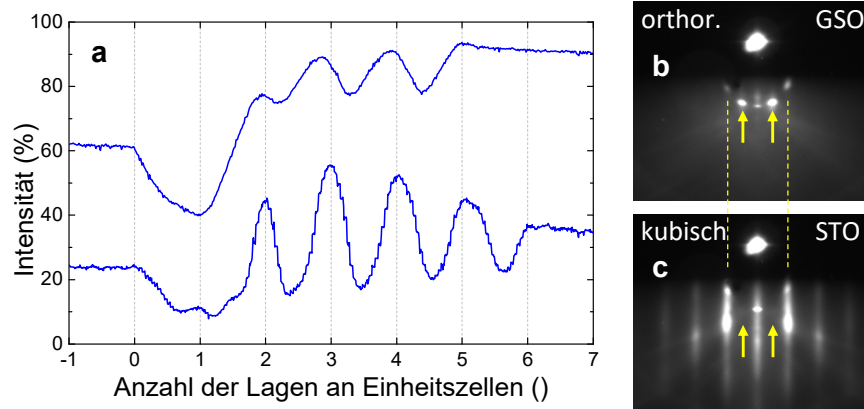


Abbildung 4-12: **a** Intensitätsverlauf des reflektierten Anteils des Elektronenstrahls bei RHEED für das Wachstum von 5 und 6 Lagen an Einheitszellen (EZ) von $SrTiO_3$ (STO) auf GSO. **b** RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der [001]-Richtung. **c** RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach dem Wachstum von 5 EZ Lagen STO.

In Abbildung 4-12 **a** ist der Intensitätsverlauf der RHEED-Reflexion für das Wachstum von 5 und 6 Lagen an Einheitszellen (EZ)⁶ STO gezeigt. Die Intensitätsverläufe sind typisch für das STO Wachstum auf GSO. Die Intensität sinkt zunächst bei Abscheidung der ersten Lage. Dies folgt aus der Verzerrung der Struktur im STO durch Anpassung der Atome an die GSO

⁶ Hier wird die Formulierung „Monolage“ vermieden, da, aufgrund des stöchiometrischen Abtrags, im Intensitätsprofil des Wachstums von Perowskiten zwei Monolagen (AO-Lage + BO_2 -Lage, bei Abscheidung von ABO_3) benötigt werden, für eine Verteilung der Ionen auf beide Lagen und der damit einhergehenden Vervollständigung eines Oszillationszyklus.

Oberfläche und der damit einhergehenden Änderung der Reflexion und Oberflächenbeugung (Vergleich Abbildung 4-12 **b** und **c**). Ab der zweiten Lage ist die Intensität wieder erhöht, da die erste verzerrte EZ Lage bereits einen großen Teil der Verspannungen abbauen kann. Bei weiteren Lagen ergeben sich Intensitätsoszillationen durch das layer-by-layer Wachstum des STO. Dieses robuste layer-by-layer Wachstum des STO, ermöglicht es in reproduzierbarer Weise dieselbe Ausgangslage für das Wachstum von SMO zu schaffen.

Um den Einfluss der STO Schichten genauer zu untersuchen wurden unter vergleichbaren Bedingungen SMO Schichten auf STO/GSO Heterostrukturen mit ein bis vier Lagen an Einheitszellen STO abgeschieden und das Wachstumsverhalten beobachtet. In Tabelle 4-3 sind die Wachstumsbedingungen zusammengetragen.

Tabelle 4-3: Auflistung relevanter Wachstumsparameter der SMO/STO/GSO Heterostrukturen. Die angegebenen Parameter sind: Anzahl der Lagen, Temperatur T , Gasatmosphäre, Gasfluss η , Druck P , Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz f , Energiedichte E_D und Oberflächenrauheit R_q .

Schicht	Lagen	T °C	Gas	η sccm	P mTorr	Pulse	f Hz	E_D J/cm ²	R_q nm
STO	1	650	UHV	-	10 ⁻⁵	27	2	0,55	
SMO	-	630	Ar	3	0,5	250	2	1,1	0,32±0,03
STO	2	650	UHV	-	10 ⁻⁵	54	2	0,55	
SMO	-	630	Ar	3	0,5	250	2	1,1	0,43±0,04
STO	4	650	UHV	-	10 ⁻⁵	108	2	0,55	
SMO	-	630	Ar	3	0,5	250	2	1,1	0,15±0,02

In Abbildung 4-13 bis Abbildung 4-15 sind die Intensitätsverläufe der RHEED-Reflexion sowie die RHEED-Beugungsbilder der Oberflächen von Substrat, STO und SMO für die SMO/STO/GSO Heterostrukturen mit ein, zwei und vier Lagen STO gezeigt. In allen Fällen ist gut sichtbar, dass es nach der ersten Lage STO zu einem Intensitätsabfall kommt. Das Wachstum von SMO auf eine EZ Lage STO zeigt ein Intensitätsmaximum bevor es zu einer Intensitätserhöhung kommt, welche keine weiteren Oszillationen zeigt. Zudem ist in Abbildung 4-13 **d** ein ausgeprägtes Punktmuster nach 100 Pulsen der SMO Abscheidung im Beugungsbild zu erkennen. Dies deutet auf Inselwachstum vergleichbar zum direkten Wachstum auf GSO hin. Nach der zweiten EZ Lage STO steigt die Intensität wieder an. Es wird zum Teil das Beugungsmuster einer STO Oberfläche in [100]-Richtung erkennbar (Abbildung 4-14 **d**). Dennoch führt die Abscheidung von SMO darauf zu verstärktem Inselwachstum, was in Abbildung 4-14 **e** gut zu erkennen ist. Erst nach vier EZ Lagen ist eine unverzerrte STO Oberfläche ausgebildet, was anhand des Beugungsbildes in Abbildung 4-15 **d** zu erkennen ist.

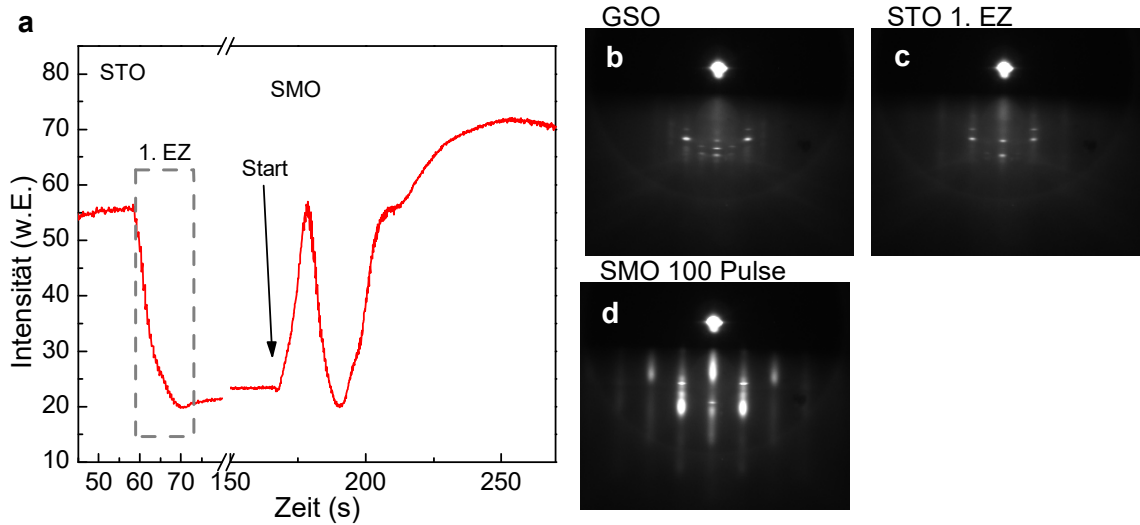


Abbildung 4-13: **a** Intensitätsverlauf der RHEED-Reflexion für das Wachstum einer EZ Lage STO auf GSO mit anschließendem Wachstum von SMO. **b** RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der [001]-Richtung. **c** RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach einer EZ-Lage (EZ) STO. **d** RHEED-Beugungsbild der SMO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach 100 Pulsen der Abscheidung.

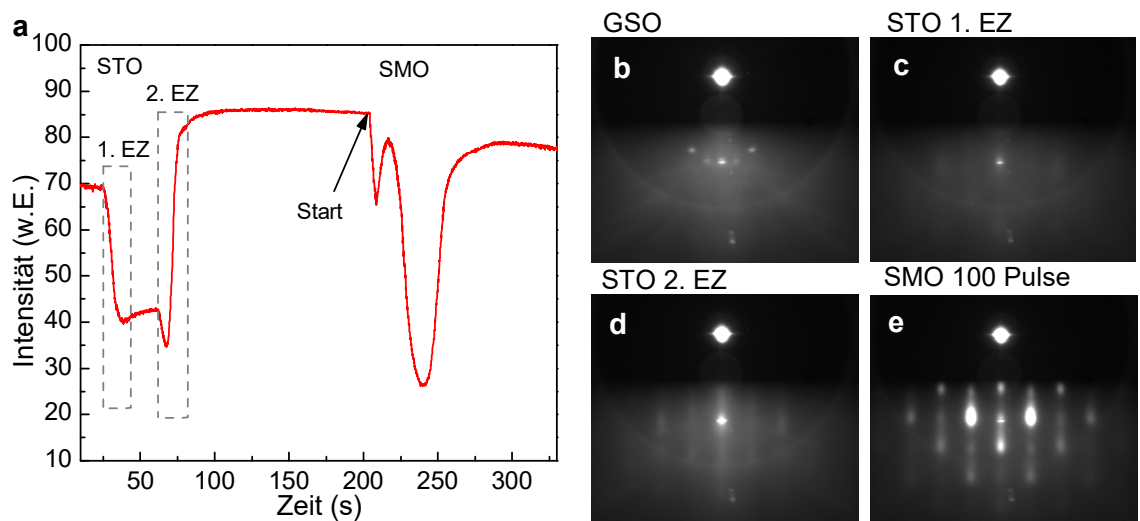


Abbildung 4-14: **a** Intensitätsverlauf der RHEED-Reflexion für das Wachstum von zwei EZ Lagen STO auf GSO mit anschließendem Wachstum von SMO. **b** RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der [001]-Richtung. **c** RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach der ersten EZ Lage (EZ) STO. **d** RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach der zweiten EZ Lage STO. **e** RHEED-Beugungsbild der SMO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach 100 Pulsen der Abscheidung.

Anschließendes Wachstum von SMO führt zu layer-by-layer Wachstum für die SMO Abscheidung und damit zu Intensitätssoszillationen der RHEED-Reflexion (Abbildung 4-15 a). Ein Vergleich der Topographie der resultierenden Oberflächen nach SMO Abscheidung der hier beschriebenen Proben wurde mittels AFM durchgeführt.

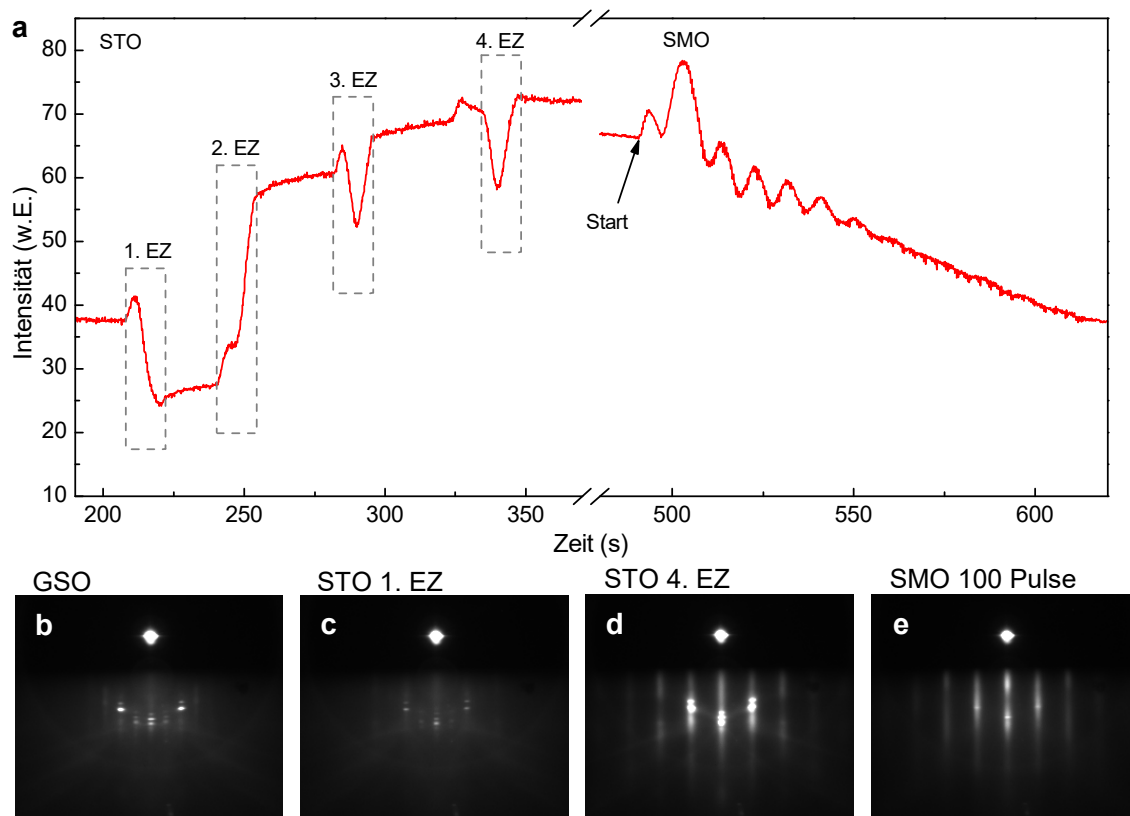


Abbildung 4-15: **a** Intensitätsverlauf der RHEED-Reflexion für das Wachstum von zwei EZ Lagen STO auf GSO mit anschließendem Wachstum von SMO. **b** RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der [001]-Richtung. **c** RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach der ersten EZ Lage (EZ) STO. **d** RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach der zweiten EZ Lage STO. **e** RHEED-Beugungsbild der SMO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach 100 Pulsen der Abscheidung.

Die AFM-Bilder sind in Abbildung 4-16 gegeben. Ein Vergleich der Oberflächenrauheit für SMO Wachstum nach vier EZ Lagen STO zeigt eine Reduktion um über 50 % auf 0,15 nm im Vergleich zu 0,32 nm und 0,43 für respektiv eine und zwei EZ Lagen STO als Zwischenschicht.

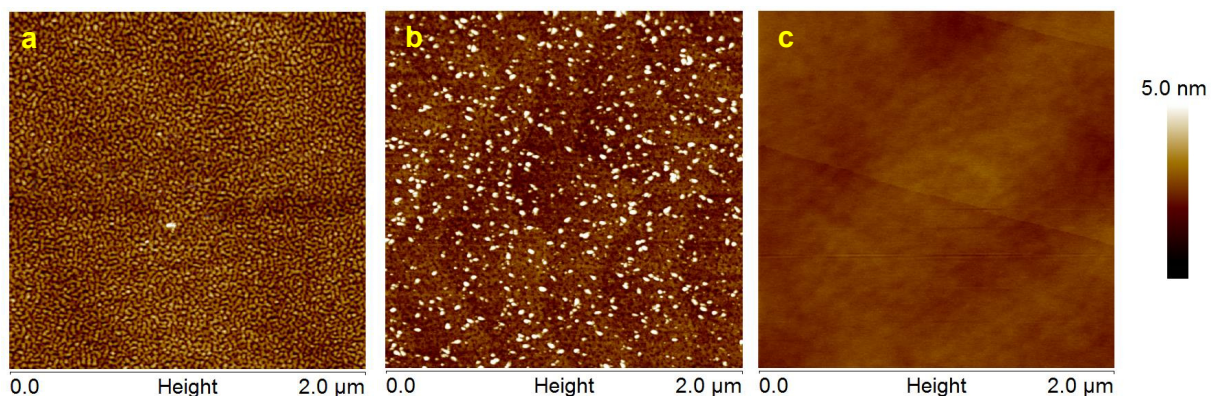


Abbildung 4-16: AFM-Bilder von $2 \times 2 \mu\text{m}$ großen Oberflächen der SMO/STO/GSO Heterostrukturen mit einer **a**, zwei **b**, und vier **c** EZ Lagen STO.

Um einen Einfluss der STO Schichten auf die Bestimmung der Leitfähigkeit von SMO ausschließen zu können, wurden elektrische Messungen an drei STO Schichten auf GSO mit 4, 5 und 6 Lagen STO durchgeführt. Dies war nötig, da STO im UHV abgeschieden wurde, wobei bekannt ist, dass es in reduzierter Form leitfähig werden kann [111,201]. Da bei den Messungen kein sinnvolles Signal erfasst werden konnte, liegen die Widerstände oberhalb der Messgrenze ($>10000\ \Omega$) für unseren Aufbau und damit der spezifische Widerstand für STO Schichten mindestens im oberen $m\Omega\text{cm}$ -Bereich. Dies liegt in Übereinstimmung mit den Befunden von Lee *et al.* [202] für optimiertes STO Wachstum in UHV und lässt einen Einfluss auf die Widerstandsbestimmung von SMO Schichten ausschließen.

Im Folgenden werden GSO Substrate, auf denen 4-6 EZ Lagen STO aufgebracht wurden als „STO/GSO-Substrate“ bezeichnet, welche für die meisten der Wachstums- und Charakterisierungsstudien verwendet wurden.

4.2.3 Vergleich des Wachstums von SrMoO_3 in unterschiedlichen reduzierenden Atmosphären (UHV, Ar, H_2+Ar)

Ein zentraler Aspekt der Eignung von SMO für elektronische Anwendungen ist der Nachweis des Schichtwachstums unter stabilen Bedingungen mit sehr hoher Leitfähigkeit und glatten Oberflächen. Dazu wurden Schichten in UHV, Argon und einem Gemisch aus 2,5 % Wasserstoff und Argon (H_2+Ar) auf STO/GSO-Substrate abgeschieden und untersucht.

Trends beim Wachstum in unterschiedlichen reduzierenden Atmosphären

In Tabelle 4-4 sind Bereiche der Parameter für Wachstum in UHV, Argon und H_2+Ar Atmosphäre zusammengetragen. In H_2+Ar Atmosphäre wurde dabei der Großteil der Proben hergestellt, wobei sich durch die Verwendung des Gasgemisches auch Limitationen ergaben.

Tabelle 4-4: Bereiche der Wachstumsparameter Gasatmosphäre, Temperatur T , Gasfluss η , Druck P , Pulsfrequenz f und Energiedichte E_D .

Gas	T °C	P mTorr	η sccm	f Hz	E_D J/cm ²
H_2+Ar	600-900	1-100	3-8	2-5	1,0-1,7
Ar	650	0,1-30	1-20	2-20	0,5-1,5
UHV	600-700	10^{-5}	-	2-20	0,3-1,2

Zum einen war das Wachstum im H_2+Ar Gemisch zunächst nicht langzeitstabil. Aufeinander folgendes Wachstum von SMO Schichten in H_2+Ar Atmosphäre führte zu einer Verschiebung der Konditionen während des Wachstums. Auch bei längerer Nichtverwendung des Gasgemisches traten deutliche Änderungen im Wachstumsverhalten auf. Abbildung 4-17 zeigt Röntgendiffraktogramme von SMO Schichten, die innerhalb von 10 Tagen nacheinander in H_2+Ar Atmosphäre gewachsen wurden. Es ist eine Verschiebung des SMO 002 Reflexes zu größeren Beugungswinkeln erkennbar, was auf eine Verkleinerung der Gitterkonstante

schließen lässt. Zudem nimmt die Amplitude der Laue-Oszillationen ab, was auf erhöhte strukturelle Inhomogenität innerhalb der Schichten deutet. Als Ursache konnte eine Entmischung von H_2 und Argon in der Gasleitung sowie im Gasbehälter ausgemacht werden. Diese bewirkt eine kontinuierliche Steigerung des Reduktionspotenzials der Atmosphäre, da sich aufgrund der geringeren Dichte mehr Wasserstoff am Gasauslass ansammelt.

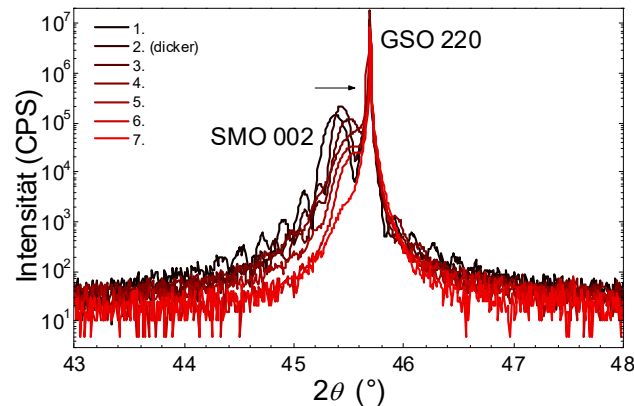


Abbildung 4-17: 2θ -Röntgendiffraktogramme von SMO Schichten auf STO/GSO-Substraten, die innerhalb von 10 Tagen nacheinander in H_2+Ar Atmosphäre gewachsen wurden.

Das SMO Wachstum konnte dennoch in kurzen Zeiträumen (2-3 Monate) reproduzierbar und vergleichbar hergestellt werden, solange die Gasleitungen regelmäßig gespült und eine Durchmischung der Gase im Behälter vorgenommen wurde. Die Wachstumsbedingungen mussten jedoch bei jedem Wechsel des Gasgemisches angepasst werden, da der Wasserstoffanteil leicht variieren kann (2-3 %).

In Abbildung 4-18 sind der spezifische Widerstand ρ sowie die Gitterkonstante c der Schichten über die Variation von Pulsfrequenz f und Energiedichte E_D in UHV, die Variation von Gasfluss η und Druck P in Ar und die Variation der Temperatur T in H_2+Ar eingetragen. Es sei hier angemerkt, dass sich die Studien über einen langen Zeitraum erstreckten und sich während der Zeit mehrmals die Kondition der PLD Anlage aufgrund von Wartungsarbeiten (z.B. Reinigung der Laseroptiken) und technischen Änderungen (z. B. ausgetauschte Teile) verändert hat (z. B. Änderung der Spotgröße und Form). Zudem wurden im Laufe der Studien insgesamt 4 Targets verwendet, die alle im Rahmen der Messgenauigkeit äquivalent waren, wobei geringe Abweichungen der Stöchiometrie und des Verunreinigungsgrades nicht auszuschließen sind. Des Weiteren sind einige wichtige Wachstumsparameter wie die Temperatur mit einem Fehler behaftet, der durch die Messungenauigkeit zustande kommt. Daraus folgt, dass in manchen Fällen das Wachstum auch bei gleichen Konditionen nicht zu gleichen Ergebnissen führt.

Die hier aufgeführten Parameterstudien beschränken sich auf unübliche Trends des Wachstums und sind eine Erweiterung zu den allgemein beobachteten Trends der Perowskitepitaxie, welche in Abschnitt 3.1.1 aufgeführt wurden. Da der Vakuumdruck von technischen Aspekten der Anlage (z. B. Pumpleistung) abhängt, ergeben sich neben der Temperatur keine Parameter um die Reduktionsfähigkeit der Atmosphäre zu steuern. Daher kann das Wachstum in UHV,

neben der Temperatur, lediglich durch die Energiedichte und den Abstand vom Substrat zum Target variiert werden. Da jedoch der Abstand vom Substrat zum Target durch die Geometrie bei Verwendung von RHEED eingeschränkt ist (in der hier verwendeten Anlage 42 mm), wurde das Wachstum im UHV vorwiegend über die Energiedichte optimiert. Die Temperatur wurde nur gering variiert ($\pm 20^\circ\text{C}$), da hohe Temperaturen zu einer deutlichen Aufrauhung der Schichten führen [37].

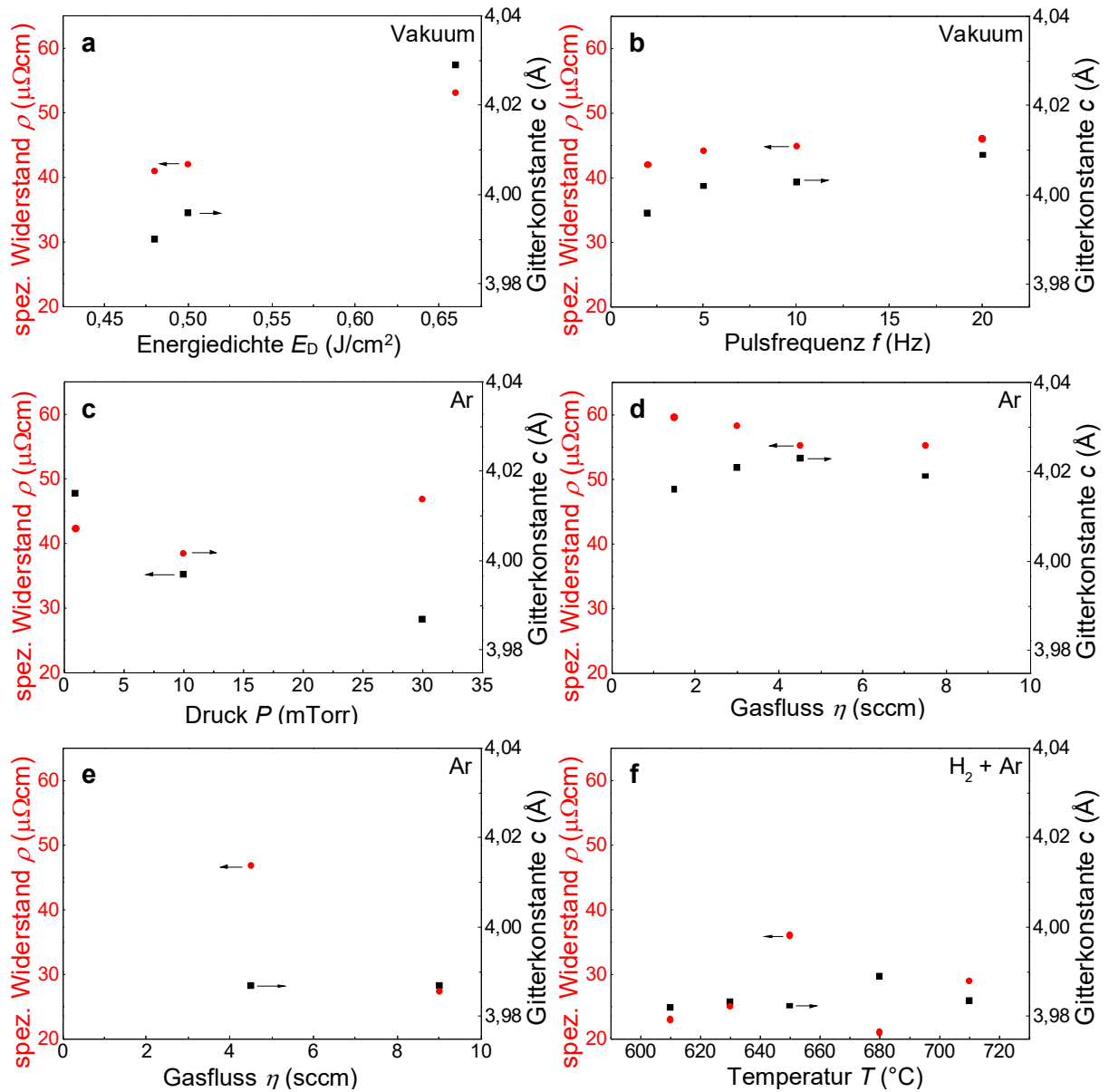


Abbildung 4-18: Spezifischer Widerstand und Gitterkonstante von SMO Schichten auf STO/GSO-Substraten: In UHV (Vakuum) und **b** einer Energiedichte von $0,55 \text{ J}/\text{cm}^2$ bei Variation von Pulsfrequenz f und **a** einer Pulsfrequenz von 2 Hz bei Variation der Energiedichte E_D . In Argon Atmosphäre bei Variation von Gasfluss η und einem Druck von **d** 3 mTorr bzw. **e** 30 mTorr sowie **c** einem Gasfluss von 4,5 sccm bei Variation des Druckes. **f** In $\text{H}_2 + \text{Ar}$ Atmosphäre bei Variation der Temperatur.

In Abbildung 4-18 a ist ein deutlicher Trend zu niedrigen spezifischen Widerständen und kleinen Gitterkonstanten bei niedriger Energiedichte zu erkennen. Diese ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen zum Wachstum von STO [112,153,202,203] oder (La,Sr)MnO₃ [204] in UHV wobei ein Optimum bei relativ geringen Energiedichten $E_D < 1 \text{ J/cm}^2$ für Wachstum unter geringen Gasdrücken bzw. im UHV berichtet wurde.

Dies folgt aus der Ablations- und Plumekinetik welche die Stöchiometrie maßgeblich mitbeeinflusst [146,153]. Neben der erwarteten Abhängigkeit von E_D konnte ebenso ein Trend über die Pulsfrequenz f beim Wachstum von SMO in UHV festgestellt werden (Abbildung 4-18 b). Der Effekt ist weniger stark ausgeprägt als für die Abhängigkeit von E_D , dennoch ergibt sich eine Reduktion der Gitterkonstante um $0,02 \text{ \AA}$ und eine Reduktion des spez. Widerstandes um 10 % von 45 auf $41 \mu\Omega\text{cm}$ durch Erniedrigung der Pulsfrequenz von 20 Hz auf 2 Hz. Der spez. Widerstand von SMO erhöht sich demnach um 10 % bei einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit von ca. $2,3 \text{ nm/min}$ auf rund das Zehnfache von $23,4 \text{ nm/min}$. Die beste Leifähigkeit ist jedoch limitiert durch das maximal erreichbare UHV und die damit verbundene reduzierende Wirkung.

SMO Schichten, die in Ar Atmosphäre unterschiedlicher Drücke von 1 bis 30 mTorr gewachsen wurden, zeigen eine starke Abhängigkeit der Gitterkonstante von $4,015 \text{ \AA}$ bei 1 mTorr zu $3,987 \text{ \AA}$ bei 30 mTorr (siehe Abbildung 4-18 c). Der spez. Widerstand zeigt ein Minimum von $39 \mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur für einen Druck von 10 mTorr. Des Weiteren hat eine Variation des Ar-Gasflusses von 1,5 bis 7,5 sccm nur einen geringen Effekt auf die Gitterkonstante ($\pm 0,005 \text{ \AA}$), wohingegen der spez. Widerstand einen klareren Trend zu geringeren Werten bei erhöhtem Gasfluss aufzeigt (Abbildung 4-18 d). Dieser Effekt verstärkt sich bei erhöhten Drücken wie in Abbildung 4-18 e zu sehen ist. Bei 30 mTorr Ar Druck führt die Erhöhung des Flusses von 4,5 auf 9 sccm zu einer Erniedrigung des spez. Widerstandes von 47 auf $27 \mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur. Diese Ergebnisse deuten auf eine starke Abhängigkeit der Kationenstöchiometrie vom Druck, welche ausschlaggebend für die strukturellen Änderungen der Schichten ist. Der Gasfluss hingegen beeinflusst, besonders bei höheren Drücken, die reduzierende Wirkung der Atmosphäre. Vermutlich wirkt es sich auf die Anionenstöchiometrie aus, welche einen hohen Beitrag zur Leitfähigkeit im SMO durch direkten Einfluss auf die Mo-Valenz hat. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den im Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Abhängigkeiten der Wachstumsparameter auf die Stöchiometrie und der im Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Abhängigkeit der Stöchiometrie auf die Valenz und damit den strukturellen und physikalischen Eigenschaften in Perowskiten. Es könnte sich eine Limitierung der reduzierenden Wirkung der Ar Atmosphäre von kinetischen Aspekten des Wachstums wie dem maximalen Gasfluss ergeben.

Des Weiteren ist in Abbildung 4-18 f der Einfluss der Temperatur auf Struktur und Leitfähigkeit bei Wachstum in H₂+Ar Atmosphäre zu sehen. Die Änderungen von c und ρ in dem gesamten Bereich von 610-710 °C zeigen keine klaren Trends. Daraus lässt sich ein stärkerer Einfluss der Atmosphäre auf optimiertes Wachstum von SMO ableiten. Bei eingestellter Atmosphäre sind

Auswirkungen von Temperaturvariationen auf c und ρ in einem relativ großen Bereich ($\pm 50^\circ\text{C}$) zu beobachten.

Diese liegen jedoch innerhalb der Auswirkungen von auftretenden statistischen Abweichungen der als konstant betrachteten Parameter.⁷

In Abbildung 4-19 ist eine Zusammenfassung von c und ρ von SMO Schichten unter optimierten Bedingungen in H_2+Ar Atmosphäre ($\text{H}_2+\text{Ar repro.}$), unter Veränderung der Wachstumstemperatur in H_2+Ar Atmosphäre (H_2+Ar), bei Optimierung der Wachstumsparameter in UHV (Vak.), unter optimierten Bedingungen in UHV (Vak. repro., Ref. [40]) und bei Optimierung der Wachstumsparameter in Ar Atmosphäre (Ar) gegeben.

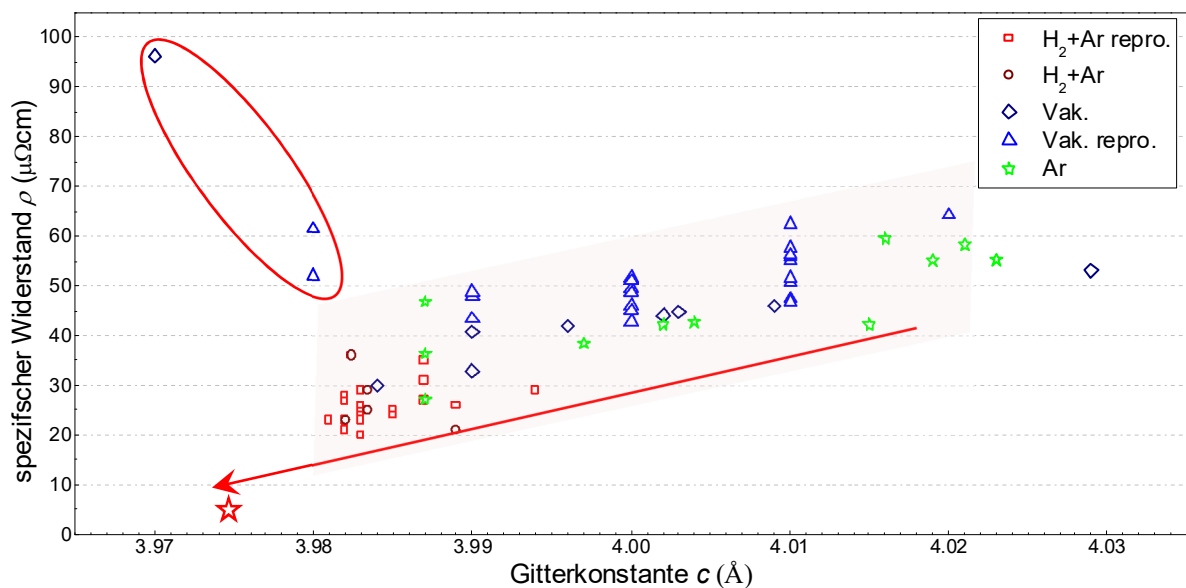


Abbildung 4-19: Auftragung des spezifischen Widerstands ρ über die Gitterkonstante c von SMO Schichten gewachsen unter vergleichbaren optimierten Bedingungen in H_2+Ar Atmosphäre ($\text{H}_2+\text{Ar repro.}$), unter Veränderung der Wachstumstemperatur (H_2+Ar), bei Optimierung der Wachstumsparameter in UHV (Vak.), unter vergleichbaren optimierten Bedingungen in UHV (Vak. repro., [40]) und bei Optimierung der Wachstumsparameter in Ar Atmosphäre. Der rote Stern entspricht den Werten des Einkristalls. Der Trend wird durch den roten Pfeil und den rot unterlegten Bereich verdeutlicht. Die Messdaten, welche dem Trend nicht folgen sind rot eingekreist.

Ein Vergleich von $\text{H}_2+\text{Ar repro.}$ und H_2+Ar zeigt, dass die Schwankungen für die Variation der Temperatur im Bereich der statistischen Schwankungen für das Wachstum von SMO in H_2+Ar Atmosphäre liegen. Die Auftragung ergibt ein Minimum des spez. Widerstandes von $\approx 20 \mu\Omega\text{cm}$

⁷ Da die Schichten dieser Studie nicht innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums hintereinander abgeschieden wurden, konnte es durch Veränderung als konstant betrachteter Prozessparameter wie z. B. Laserspotgröße oder Substrat-Target-Abstand zu statistischen Abweichungen kommen. Weitere Studien, wie die Änderung der Schichtdicke, konnten mit wesentlich geringeren Abweichungen hergestellt werden, da zu der Zeit sowohl die Anlage in konstantem Zustand blieb, als auch die Ursachen für die Abweichungen besser bekannt waren.

bei Gitterkonstanten zwischen 3,98 Å und 3,99 Å. Durch die Anpassung an das GSO ist das Volumen der Einheitszelle in diesem Bereich um 0,15 bis 0,4 % kleiner als das Volumen von 62,8 Å³ von polykristallinem SMO. Zudem ergibt sich ein Trend geringerer spez. Widerstände mit geringeren Gitterkonstanten bis zum beobachteten Minimum.

Ein ähnliches Verhalten zeigt SrRuO₃, welches bei optimaler Stöchiometrie und damit bei geringsten Gitterkonstanten die höchste Leitfähigkeit aufweist [1]. Demnach führt jede Veränderung der Stöchiometrie zu einer Vergrößerung des Gitters und damit zur Änderung der Bindungslänge und des Bindungswinkels. Die veränderten Bindungsverhältnisse wirken sich auf die elektronische Struktur des Materials und damit die Leitfähigkeit aus. Bis auf wenige Ausnahmen scheint dies auch auf SMO zuzutreffen. Allerdings kann eine relativ große Spannbreite des spez. Widerstands (> 30 μΩcm) bei gleicher Gitterkonstante festgestellt werden.

Vergleich optimierter SMO Schichten in unterschiedlichen reduzierenden Atmosphären

Durch die Optimierung des SMO Wachstums in H₂+Ar, Ar, und UHV konnte gezeigt werden, dass prinzipiell gleichwertige Schichten in allen reduzierenden Atmosphären möglich sind. In Tabelle 4-5 sind Wachstumsparameter und relevante Eigenschaften der optimierten SMO Schichten aufgelistet. Im Wesentlichen unterscheiden sich die Schichten in der spezifischen Leitfähigkeit. Es ist nicht auszuschließen, dass weitere Optimierungen vergleichbare Werte ermöglichen.

Tabelle 4-5: Auflistung relevanter Wachstumsparameter und Eigenschaften optimierter SMO Schichten auf STO/GSO-Substraten in H₂+Ar, Ar, und UHV. Die Parameter sind: Temperatur *T*, Gasatmosphäre, Druck *P*, Gasfluss *η*, Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz *f*, Energiedichte *E_D*, Dicke *d*, Gitterkonstante entlang der Wachstumsrichtung *c* und spezifischer Widerstand *ρ*.

Gas	<i>T</i> °C	<i>P</i> mTorr	<i>η</i> sccm	Pulse	<i>f</i> Hz	<i>E_D</i> J/cm ²	<i>d</i> nm	<i>c</i> Å	<i>ρ</i> μΩcm
H ₂ +Ar	680	50	6	4400	4	1,50	80	3,989	20,3
Ar	630	30	9	4000	4	0,72	64	3,987	27,2
UHV	650	10 ⁻⁵	-	1500	2	0,55	28	3,984	34

Auffallend ist der gegenläufige Trend von Gitterkonstante *c* und spez. Widerstand *ρ*. Dies könnte auf eine Veränderung der reduzierenden Wirkung der verwendeten Atmosphären zurückzuführen sein. Eine erhöhte Reduktionswirkung von H₂+Ar zu Ar und Ar zu UHV Atmosphäre ist zu erwarten.

Strukturell sind alle Schichten sehr ähnlich, wie anhand der Röntgendiffraktogramme in Abbildung 4-20 a zu sehen ist. Alle Schichten zeigen vergleichbare Gitterkonstanten und stark ausgeprägte Laue-Oszillationen.

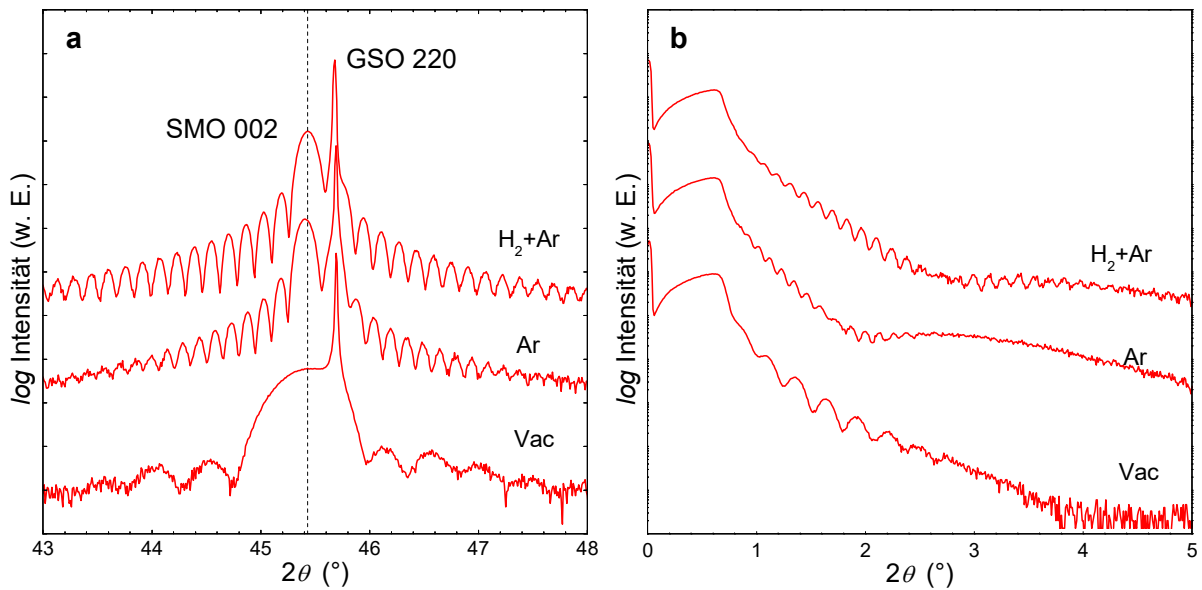


Abbildung 4-20: 2θ Röntgendiffraktogramme und den SMO 002 Reflex **a** und Röntgenreflektogramme **b** von SMO Schichten auf STO/GSO, welche in H₂+Ar, Ar und UHV Atmosphären optimiert wurden. Die gestrichelte Linie dient als Leitfaden für das Auge.

Die Röntgenreflektogramme in Abbildung 4-20 **b** zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die optimierte SMO Schicht auf GSO (Abschnitt 4.2.1) mit stärker ausgeprägten Kiessig-Oszillationen.

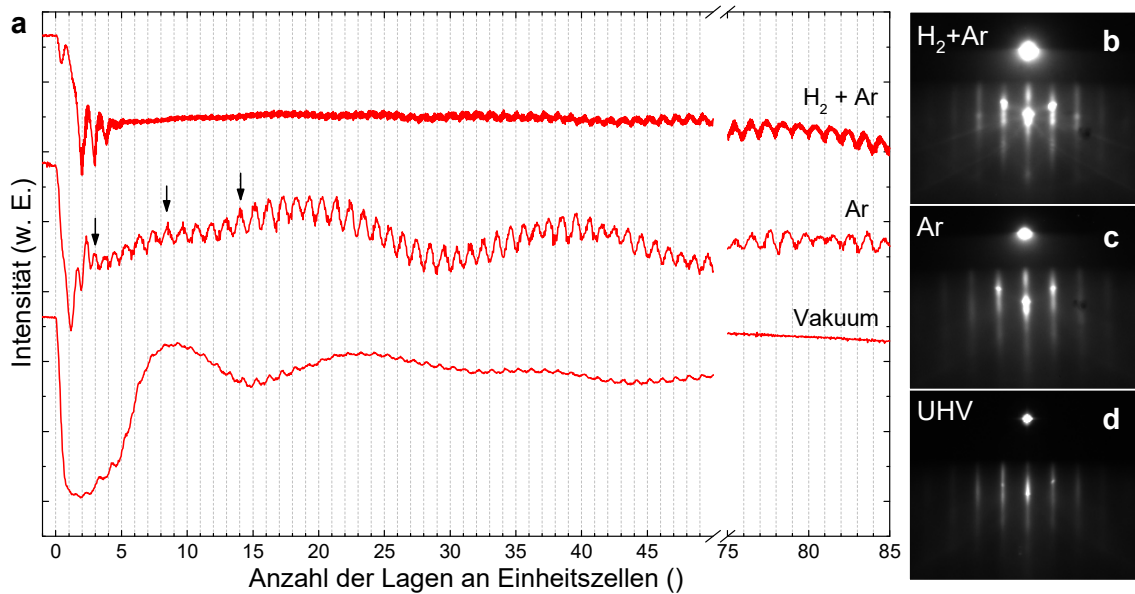


Abbildung 4-21: **a** Auftragung der Intensitätsverläufe der RHEED-Reflexion über die Anzahl der EZ Lagen an SMO während dem Wachstum und RHEED-Beugungsbilder der Schichtoberflächen nach dem SMO Wachstum in H₂+Ar **b**, Ar **c**, und UHV **d** Atmosphären. Die Pfeile verdeutlichen eine Änderung der Wachstumsrate beim anfänglichen Wachstum von SMO in Ar.

Dies liegt an den schärferen Grenzflächen durch das Wachstum von STO Zwischenschichten. Deutlichere Unterschiede sind im Wachstumsverhalten durch RHEED erkennbar. In Abbildung 4-21 sind die Intensitätsverläufe der RHEED-Reflexion und RHEED-Beugungsbilder der finalen Oberflächen nach dem SMO Wachstum in H_2+Ar , Ar, und UHV Atmosphären zu sehen. Stark ausgeprägte Oszillationen von 10-20 % der maximalen Intensität ergeben sich beim Wachstum in Ar Atmosphäre. Zudem lässt sich eine Änderung der Wachstumsrate beim anfänglichen Wachstum von SMO in Ar beobachten. Besonders schwach fallen die Oszillationen für das Wachstum im UHV aus (<5 % der maximalen Intensität). Für das Wachstum in H_2+Ar Atmosphäre ergeben sich einige Oszillationen am Anfang des Wachstums. Die Intensitätsoszillationen nehmen danach rapide ab, verstärken sich wieder nach ca. 35-40 Lagen und werden mit voranschreitendem Wachstum stärker, bis sie ca. 10-15 % der maximalen Intensität erreichen.

Es lassen sich zusammenfassend folgende Vor- und Nachteile der SMO Abscheidung in H_2+Ar , Ar, und UHV Atmosphären beobachten:

- (i) Das SMO Wachstum in H_2+Ar Atmosphäre führt in dem hier untersuchten Parameterraum zur besten Leitfähigkeit, ist jedoch mit technologischen Einschränkungen behaftet (z.B. Veränderung der Atmosphäre) wodurch die Wachstumsbedingungen öfters angepasst werden müssen. Dennoch ist durch die chemische Komponente der Reduktion mittels Wasserstoff der Prozess während der Deposition sehr stabil, wodurch sehr dicke Schichten hoher Kristallqualität gewachsen werden können. Das anfängliche Wachstum hingegen zeigt nur wenige Oszillationen im RHEED wodurch z. B. das Wachstum von sehr dünnen Schichten und Überstrukturen nicht mit der Genauigkeit einer EZ Lage möglich ist.
- (ii) Das SMO Wachstum in Ar Atmosphäre zeigt einen besonders hohen Intensitätskontrast im RHEED. Es eignet sich für das Wachstum sehr dünner Schichten und Überstrukturen mit weiteren Materialien und damit für Studien der Ober- und Grenzflächen. Zudem kann durch Anpassung des Gasflusses und des Druckes die reduzierende Wirkung der Ar Atmosphäre eingestellt werden.
- (iii) Das Wachstum in UHV ist vor allem durch den Aufbau der PLD-Vakuumanlage und dem damit erreichbaren Basisdruck limitiert. Durch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Wachstumsrate (aus Spotgröße, Energie und Pulsfrequenz) wird das Wachstum dicker Schichten mit sehr geringem spez. Widerstand sehr zeitaufwendig. Dennoch konnte gezeigt werden, dass unter optimierten Bedingungen das Wachstum von SMO Schichten mit geringem spez. Widerstand in UHV ebenfalls möglich ist.

4.2.4 Wachstum von SrMoO₃ unterschiedlicher Dicke

Für die Anwendung als höchstleitfähiges Elektrodenmaterial müssen sehr dicke Schichten mit geringem Widerstand ($<30 \mu\Omega\text{cm}$) und geringer Rauheit möglich sein. Für die weitere Anwendung als transparent leitfähiges Elektrodenmaterial sind hingegen sehr dünne Schichten mit geringer Rauheit notwendig.

Im Folgenden wird daher eine Reihe an SMO Schichten mit 15 nm, 30 nm, 58 nm, 129 nm, 263 nm und 391 nm Dicke, welche unter den optimierten Bedingungen für das Wachstum in H₂+Ar Atmosphäre hergestellt wurden, genauer beschrieben. In Tabelle 4-6 sind Dicke d , Gitterkonstante c , Wachstumsgeschwindigkeit v_w und spez. Widerstand ρ der Schichten zusammengetragen.

Tabelle 4-6: Dicke d , Gitterkonstante c , Wachstumsgeschwindigkeit v_w und spez. Widerstand ρ für SMO Schichten, gewachsen unter optimierten Bedingungen in H₂+Ar Atmosphäre auf STO/GSO-Substraten.

d nm	c Å	v_w nm/min	ρ $\mu\Omega\text{cm}$
15	$3,987 \pm 0,001$	4.5	35 ± 1
30	$3,987 \pm 0,001$	4.5	31 ± 1
58	$3,987 \pm 0,001$	4.5	27 ± 1
129	$3,985 \pm 0,001$	4.7	26 ± 1
263	$3,983 \pm 0,001$	4.5	24 ± 1
391	$3,982 \pm 0,001$	4.7	22 ± 1

Anhand der erschlossenen Daten lassen sich zwei Trends erkennen, obwohl die Wachstumsgeschwindigkeit für alle Schichten nahezu konstant bleibt:

- (i) Die Gitterkonstanten ab der 58 nm dicken SMO Schichten nehmen mit zunehmender Dicke ab.
- (ii) Der spez. Widerstand nimmt für alle Schichten mit zunehmender Dicke ab.

Die Ursachen dieser Trends werden im weiteren Verlauf diskutiert. Die RHEED-Beugungsbilder nach Abschluss des Schichtwachstums sind in Abbildung 4-22 wiedergegeben. Die Oberflächenbeugungsbilder der Schichten sind im Bereich statistischer Variationen vergleichbar und zeigen keinen offensichtlichen Trend.

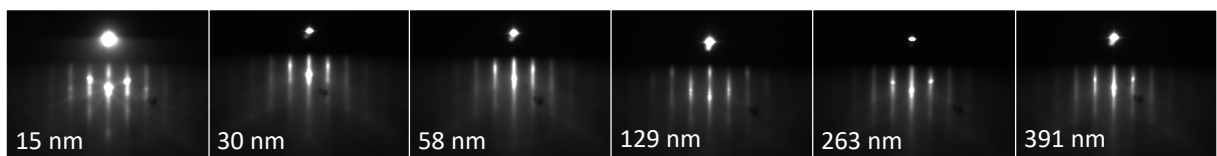


Abbildung 4-22: RHEED-Beugungsbilder der SMO Oberfläche in [100] Richtung auf STO/GSO-Substrate unter optimierten Bedingungen des Wachstums in H₂+Ar Atmosphäre.

In Abbildung 4-23 sind die 2θ -Röntgendiffraktogramme um den SMO 002 Reflex von 15 nm, 30 nm, 58 nm, 129 nm, 263 nm und 391 nm dicken SMO Schichten dargestellt. Alle Schichten sind phasenrein und (001) orientiert. Sie zeigen stark ausgeprägte Laue-Oszillationen, selbst für die 391 nm dicke Schicht. Es zeigt, dass die SMO Abscheidung mit hoher Homogenität und geringer Defektdichte, selbst bei langem Wachstum, ohne nennenswerte Veränderung der Schichtstruktur oder Qualität möglich ist.

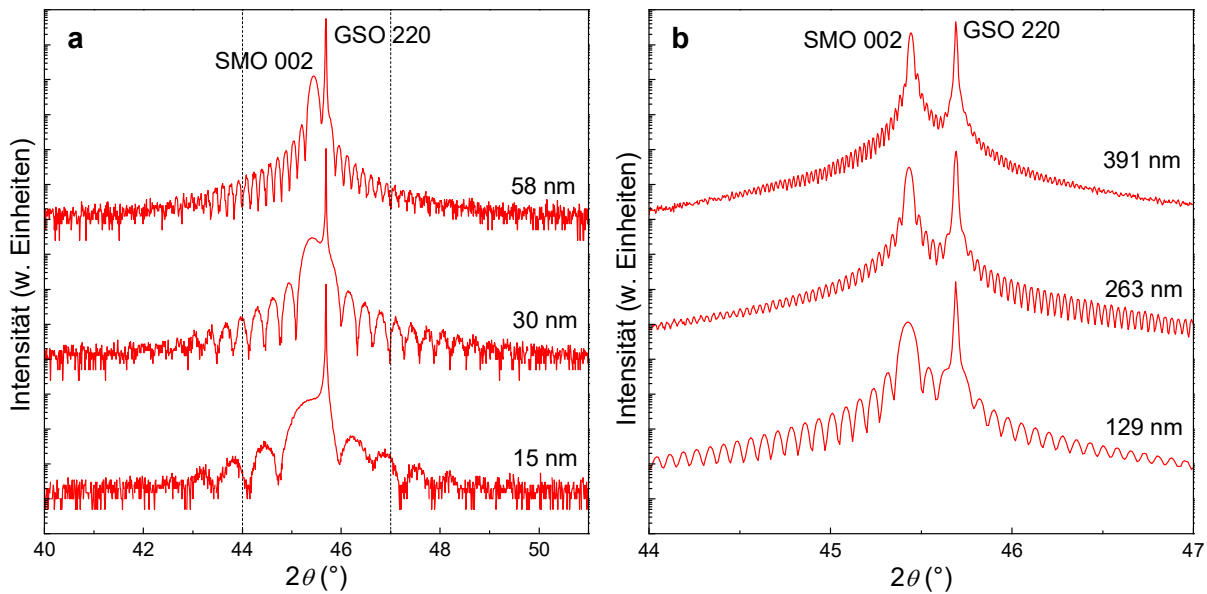


Abbildung 4-23: 2θ -Röntgendiffraktogramme von SMO Schichten. Alle Schichten wurden auf STO/GSO-Substraten unter optimierten Bedingungen in H_2+Ar Atmosphären gewachsen. Die gestrichelten Linien grenzen den in **b** gezeigten Bereich ab.

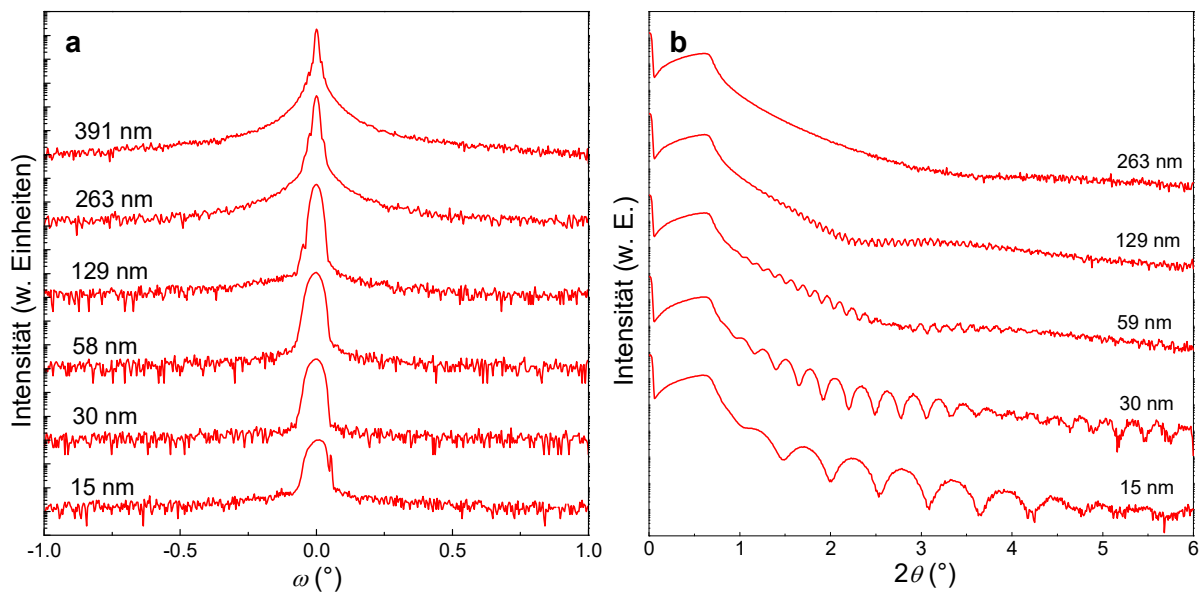


Abbildung 4-24: Rockingkurven der SMO 002 Reflexe **a** und Röntgenreflektogramme **b** der SMO Schichten unterschiedlicher Dicke auf STO/GSO-Substraten.

Diese ist in Abbildung 4-24 ebenso anhand der Rockingkurven der SMO 002 Reflexe und Röntgenreflektogramme erkennbar. Nur die 263 nm und 391 nm dicken SMO Schichten zeigen einen erhöhten diffusen Untergrund in den Rockingkurven. Dies ist auf eine erhöhte Defektanzahl zurückzuführen, welche sich aus dem erhöhten Volumen der Schicht ergibt [205]. Die Halbwertsbreiten der Bragg-Reflexe der Rockingkurven der hier gezeigten Schichten sind alle auf das Auflösungslimit der verwendeten Messoptiken (siehe Anhang A) zurückzuführen. Die Röntgenreflektogramme der 15 nm, 30 nm, 58 nm und 129 nm dicken Schichten zeigen ausgeprägte Kiessing-Oszillationen, was auf glatte Oberflächen und homogene Schichten schließen lässt.

SMO Oberfläche

Eine Simulation des Röntgenreflektogramms der 30 nm dicken SMO Schicht ist in Abbildung 4-25 **a** wiedergegeben. Es war nicht möglich, das Reflektogramm durch eine STO und eine SMO Schicht anzupassen.

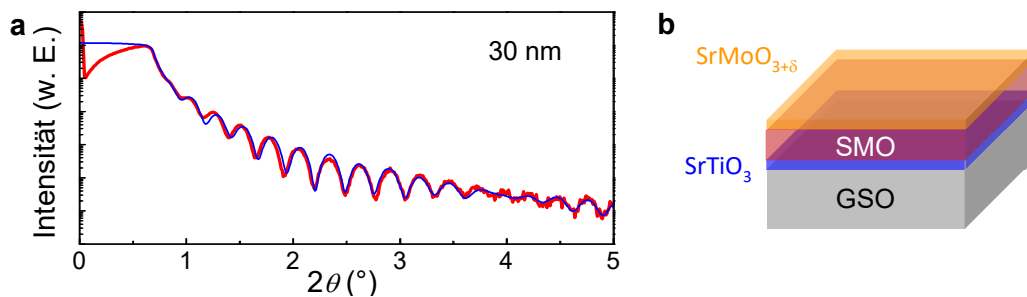


Abbildung 4-25: **a** Röntgenreflektogramm (rot) und Fitkurve (blau) der 30 nm dicken SMO Schicht. **b** Schematische Darstellung des verwendeten Schichtmodells zur Anpassung des Röntgenreflektogramms.

Das Modell musste auf weitere Schichten an der Oberfläche der SMO Schicht mit geringerer Dichte erweitert werden und ist schematisch in Abbildung 4-25 **b** zu finden. Die aus der Anpassung des Modells an die Messdaten resultierenden Werte für Dicke, Dichte und Rauheit der einzelnen Lagen sind in Tabelle 4-7 zusammengefasst.

Tabelle 4-7: Ergebnisse für Dicke d , Dichte ρ und mittlere quadratische Rauheit R_q der Anpassung des Röntgenreflektogramms der 30 nm dicken SMO Schicht auf STO/GSO.

Lage	Verbindung	d nm	ρ g/cm ³	R_q nm
4	SrMoO _{3+δ}	0,9(5)	4,7(1)	0,1(1)
3	SrMoO _{3+δ}	3,4	5,6(8)	0,5
2	SrMoO ₃	23,8	6,27	0,2
1	SrTiO ₃	2,4(3)	4,93	0,2(2)
0	GdScO ₃	-	6,64	0,2

Die Oberflächenrauheit der Schicht ist mit 0,11 nm sehr gering und in Übereinstimmung mit dem RHEED-Beugungsbild. Zudem ist die Grenzflächenrauheit der Lagen mit 0,2-0,5 nm gering und ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Wachstumsverhalten, welches über den RHEED-Intensitätsverlauf bestimmt werden konnte (siehe Abschnitt 4.2.3). Die 6 EZ-Lagen STO auf GSO konnten gut mit einer Dicke von rund 2,4 nm und der STO Dichte von 4,93 g/cm³ angepasst werden. Die SMO Schicht wurde in 3 Lagen unterteilt. Die erste Lage ist 23,8 nm dick und konnte mit einer Dichte von 6,27 g/cm³ angepasst werden. Diese Lage ist $\approx 2\%$ dichter als polykristallines SMO mit 6,13 g/cm³, was dieselbe Tendenz mit dem um 0,2 - 0,4 % verkleinerten Volumen der Einheitszelle aufweist. Zwei weitere SMO Schichten mit Dicken von 0,95 nm und 3,4 nm sowie Dichten von respektive 4,71 g/cm³ und 5,68 g/cm³ waren nötig um das Reflektogramm vollständig anzupassen. Diese folgen aus einer Oxidation der SMO Oberfläche nach Entnahme aus dem Vakuum. Dies deckt sich auch mit dem Vergleich von HX-PES und XPS von Wadati *et al.* [206] und frühen Studien zum Wachstum von (Ba,Sr)TiO₃ auf SMO (siehe auch Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2). Die Dichte der obersten Schicht von 4,71 g/cm³ liegt in Übereinstimmung mit der Dichte von SrMoO₄. Das deutet auf eine vollständige Oxidation der obersten Lagen bis zu einer Dicke von 1 nm hin. Die weiteren Röntgenreflektogramme der unterschiedlich dicken SMO Schichten zeigen vergleichbare Profile.

Der beobachtete Trend (ii), abnehmender spez. Widerstände mit zunehmender Dicke der Schichten, könnte daher von der Oxidation an der Oberfläche herrühren. Ist die sich bildende Oxidschicht isolierend, so kann dies durch ein sogenanntes „dead-layer“-Modell beschrieben werden [207,208]. Demnach ist die Dicke d der Schicht, die zur spezifischen Leitfähigkeit σ beiträgt, um die Dicke d' der nichtleitenden Schicht („dead-layer“) verringert. Dies lässt sich durch Gleichung (4.2-1) ausdrücken.

$$\sigma = -\frac{d'}{d} \sigma_0 + \sigma_0 \quad (4.2-1)$$

σ_0 ist hierbei die spezifische Leitfähigkeit der Schicht ohne „dead-layer“. In Abbildung 4-26 sind die spezifischen Leitfähigkeiten der Schichten über ihre reziproken Dicken $1/d$ aufgetragen. Aus der Regressionsgeraden ergeben sich $d' = 5,7$ nm und für den spez. Widerstand $\rho_0 = 23,1 \mu\Omega\text{cm}$. Die Regression über die Messdaten ergibt ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 \approx 0,85$ und damit keine Übereinstimmung mit dem Modell. Es kann angenommen werden, dass weitere Mechanismen zur Reduktion des spez. Widerstandes beitragen. Eine Möglichkeit könnten statistische Abweichungen oder unterschiedlich lange Zeiten in Atmosphäre bis zur Messung der Leitfähigkeit sein. Allerdings sei hier angemerkt, dass die Schichten dieser Serie in kurzem Abstand zueinander gewachsen und gemessen wurden, um diese Beiträge zu minimieren. Des Weiteren könnte auch eine Reduktion von Gitterfehlern und eine Anpassung der Stöchiometrie durch Ausheizen der Schicht bei langem Wachstum zur Erhöhung der spez. Leitfähigkeit führen.

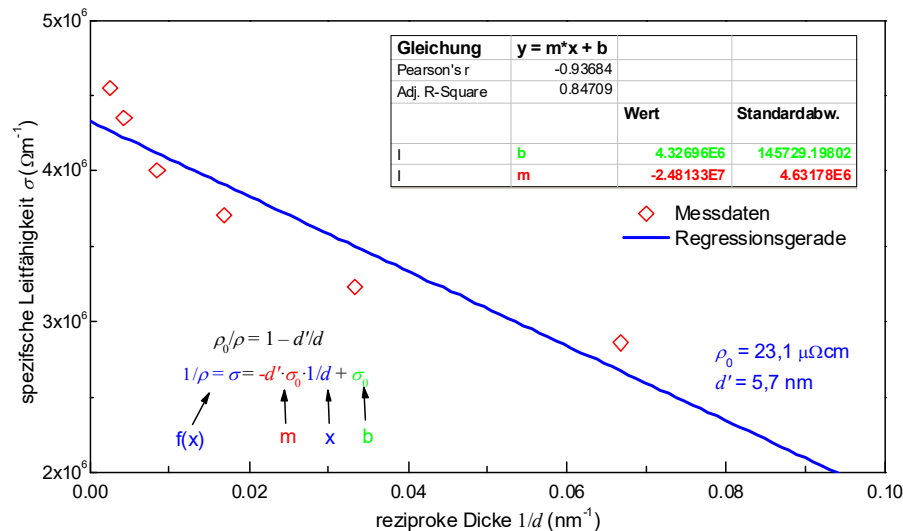


Abbildung 4-26: Auswertung der Dickenabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit nach dem „dead-layer“-Modell [207,208].

D.h. umso dicker eine Schicht ist, desto länger bleiben die ersten Lagen der Schicht in einem Zustand des Ausheizens, was zur Reduktion des spez. Widerstandes beiträgt. Dies könnte auch eine Ursache für Trend (i) sein, da geringe Defektkonzentrationen ebenso zu kleinen Gitterkonstanten führen. Eine weitere Ursache für Trend (i) kann eine beobachtbare Reduktion der Energie nach Abscheidung dicker Schichten sein. Diese folgt zum einen aus einer graduellen Veränderung des Gasgemisches mit der Anzahl an Pulsen. Zum anderen wird bei der Schichtabscheidung auch das Eintrittsfenster beschichtet, wobei die abgeschiedene Schicht Strahlung im Wellenlängenbereich des Lasers absorbiert und damit die Energie verringert. Hier sei angemerkt, dass SMO bei der Wellenlänge des KrF Lasers von 248 nm bereits für dünne Schichten stark absorbiert (siehe Abschnitt 4.4.3). Es ist wahrscheinlich, dass eine Mischung der hier aufgeführten möglichen Ursachen zu den beobachteten Trends führt.

4.3 Ober- und Grenzflächeneigenschaften der SrMoO₃ Schichten

Zunächst wird in Abschnitt 4.3.1 die Beobachtung einer voranschreitenden Oxidation von SMO Schichten an Atmosphäre beschrieben. In Abschnitt 4.3.3 wird eine *in situ* Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von SMO diskutiert. Das Wachstum von BST Schichten auf SMO sowie das Oxidationsverhalten beim Ausheizen wird in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Im letzten Abschnitt 4.3.3 wird die Ausbildung der Barriere an der STO/SMO-Grenzfläche diskutiert.

4.3.1 Oxidation der SrMoO₃ Oberfläche

In frühen Wachstumsstudien von SMO konnte eine voranschreitende Verringerung der Leitfähigkeit mit der Zeit beobachtet werden. Die im vorangehenden Kapitel beschriebene Oxidation der Oberfläche scheint demnach nicht nur bis zu einer charakteristischen Dicke d' voranzuschreiten. Dies zeigt sich auch in zeitabhängigen XRD- und XRR-Messungen der

Schichten. Die in Abbildung 4-27 betrachtete SMO Schicht wurde in H_2+Ar Atmosphäre direkt auf GSO gewachsen.

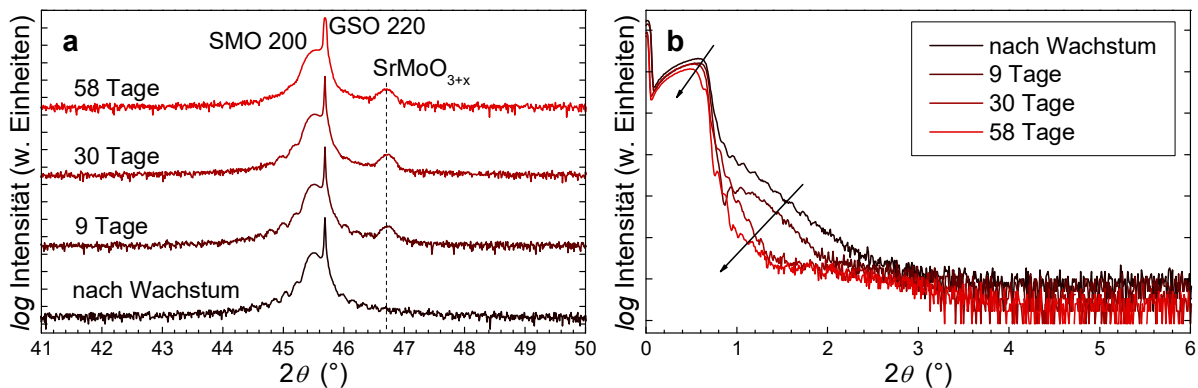


Abbildung 4-27: **a** Röntgendiffraktogramme um den SMO 002 Reflex und **b** Röntgenreflektogramme einer SMO Schicht auf einem GSO Substrat gemessen kurz nach dem Wachstum sowie 9 Tage, 30 Tage und 58 Tage später.

Im Röntgendiffraktogramm ist die Entstehung und Intensitätszunahme eines Reflexes bei $2\theta \approx 46,7^\circ$ zu beobachten. Dies könnte dem $SrMoO_4$ 220 zugeordnet werden, welcher in polykristallinen Proben bei $2\theta \approx 47,65^\circ$ erscheint. Diese Diskrepanz der Werte könnte aufgrund von Abweichungen der Sauerstoffstöchiometrie von der zu erwartenden $SrMoO_4$ Phase innerhalb der oxidierten oberflächenschicht zustande kommen. Aus dem Röntgenreflektogramm ist eine starke Aufrauhung der Oberfläche ersichtlich. Die Oxidation ist demnach mit einer Rekristallisierung der oberflächenschicht verbunden. Die Veränderung des Totalreflexionswinkels von $\theta_c \approx 0,33^\circ$ zu $0,27^\circ$ entspricht einer Veränderung der Dichte von ≈ 6 zu 5 g/cm^3 , vergleichbar zur Simulation des Röntgenreflektogramms aus Abschnitt 4.2.4. An dieser Stelle kann anmerkt werden, dass unterschiedliche Schichten unterschiedlich schnell oxidieren. Im Besonderen weisen Schichten hoher Qualität (Kristallstruktur und Leitfähigkeit) oft ein geringeres Voranschreiten der Oxidation auf. Dies deutet auf einen erheblichen Einfluss der Stöchiometrie auf das Oxidationsverhalten. In keiner der vorhergehenden Arbeiten zum SMO Schichtwachstum [27,99,100] wurde die Beobachtung der voranschreitenden Oberflächenoxidation angemerkt.

4.3.2 Wachstum von $(Ba,Sr)TiO_3$ -Schichten auf $SrMoO_3$ und deren Auswirkung auf die Oxidationsstabilität

Der erste Grundstein für des epitaktische Wachstum einer Funktionsschicht wie $(Ba,Sr)TiO_3$, mit deutlich abweichendem thermodynamischen Stabilitätsbereich, auf SMO Schichten wurde im Rahmen einer vorausgehenden Diplomarbeit gelegt [37]. Darin wurde bei Sauerstoffdrücken $< 10^{-2} \text{ mTorr}$, einer Wachstumstemperatur von 630°C und geringem Sauerstoff-Gasfluss von $0,7 \text{ sccm}$ eine phasenreine epitaktische Abscheidung von $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (BST6) und damit erstmals ein Parameterbereich für Epitaxie auf SMO demonstriert. Des Weiteren konnte nach Wachstum einer 5-10 nm dünnen BST6 Schicht auf SMO unter den

angeführten Bedingungen das Oxidationspotenzial erhöht werden ohne beobachtbare Oxidation der SMO Schicht im Röntgendiffraktogramm. Die Erhöhung des Oxidationspotenzials wurde anhand einer Erhöhung des Sauerstoffdruckes auf 0,5 mTorr und Erhöhung des Sauerstoff Gasflusses auf 0,9 sccm für weiteres BST Wachstum abgeleitet. Abbildung 4-28 zeigt Röntgendiffraktogramme einer SMO Schicht auf einem (001) orientieren STO Substrat (im Folgenden SMO/STO) als Referenz und einer BST6 Schicht gewachsen auf einer vergleichbaren SMO Schicht. Die 80 nm dicke SMO Schicht wurde mit 3000 Pulsen bei 2 Hz Pulsfrequenz, einer Temperatur von 700°C und einer Energiedichte von 1,8 J/cm² in 0,5 mTorr Argonatmosphäre hergestellt. Die BST6 Schicht wurde bei einer Temperatur von 630°C, 0,5 mTorr Argonatmosphäre und einer Energiedichte von 1,8 J/cm² durch 4000 Pulse bei 4 Hz Pulsfrequenz abgeschieden. Zunächst wurden 5 nm der BST6/4 Schicht bei einem Druck von $P = 10^{-5}$ Torr und Sauerstofffluss von $\eta = 0,7$ sccm gewachsen, um die Epitaxiebeziehung beizubehalten. Anschließend wurden Sauerstoffdruck und -fluss auf $P = 5 \cdot 10^{-4}$ Torr und $\eta = 0,9$ sccm erhöht, um den optimalen Wachstumsbedingungen von BST6 näher zu kommen und damit eine geringere Defektdichte im BST6 zu erreichen.

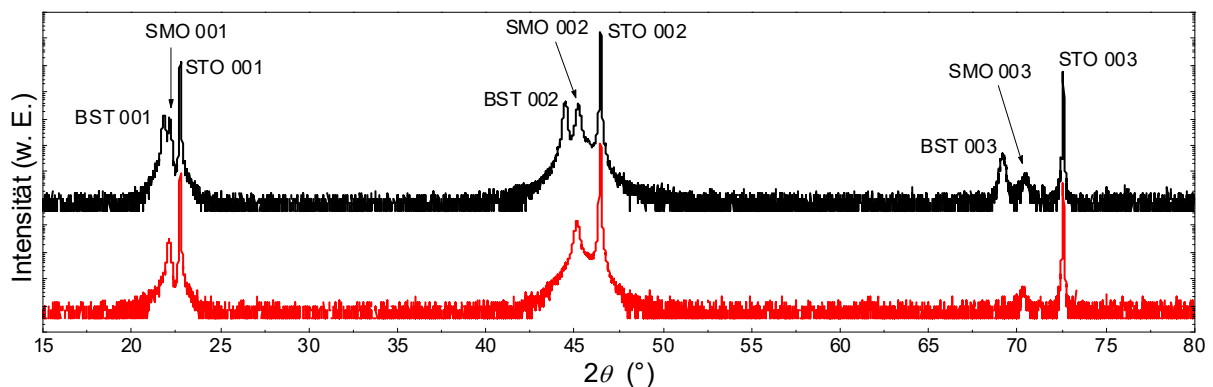


Abbildung 4-28: Röntgendiffraktogramme einer SMO Schicht auf STO (SMO/STO, rote Linie) und einer Heterostruktur aus BST6 auf SMO/STO (schwarze Linie).

Die Rockingbreite des BST6 (002)-Reflexes beträgt $\text{FWHM} = 0,4^\circ$, was eine Erhöhung der Mosaizität im Vergleich zur SMO-Schicht mit $\text{FWHM} = 0,2^\circ$ darstellt. Die aus den Abbildungen des reziproken Raumes bestimmten Gitterkonstanten für SMO und BST6 betragen in der Ebene $a = b = 3,98 \text{ \AA}$ und aus der Ebene $c = 4,02 \text{ \AA}$ für SMO sowie $c = 4,06 \text{ \AA}$ für BST6.

Struktur der SMO Oberfläche

Basierend auf dieser ersten Demonstration des epitaktischen Wachstums auf SMO Schichten wurden eine SMO/STO Probe und eine 5 nm dicke BST6 Schicht gewachsen bei einem Druck von $P = 10^{-5}$ Torr und Sauerstofffluss von $\eta = 0,7$ sccm (im Folgenden BST6/SMO/STO) genauer untersucht. In Abbildung 4-29 sind *ex situ* LEED Beugungsbilder sowie AFM Bilder der Proben gezeigt.

Die mittlere quadratische Rauheit einer Fläche von $2 \times 2 \mu\text{m}$ beträgt $\approx 0,6 \text{ nm}$ für beide Proben, was auf glatte Oberflächen und keine Aufrauhung durch die BST Schicht schließen lässt. In den LEED Beugungsbildern der SMO Oberfläche lassen sich keine Beugungsreflexe erkennen, was auf eine amorphe Oberfläche hindeutet. Die BST6/SMO/STO Probe zeigt hingegen stark ausgeprägte Beugungsreflexe was die Erhaltung der Kristallstruktur nachweist, auch nachdem die Probe der Atmosphäre ausgesetzt ist. Dies zeigt, dass selbst sehr dünne Schichten die Oberflächenoxidation des SMO unterbinden können. Ferner lässt sich keine Rekonstruktion der SMO oder BST Oberflächen feststellen.

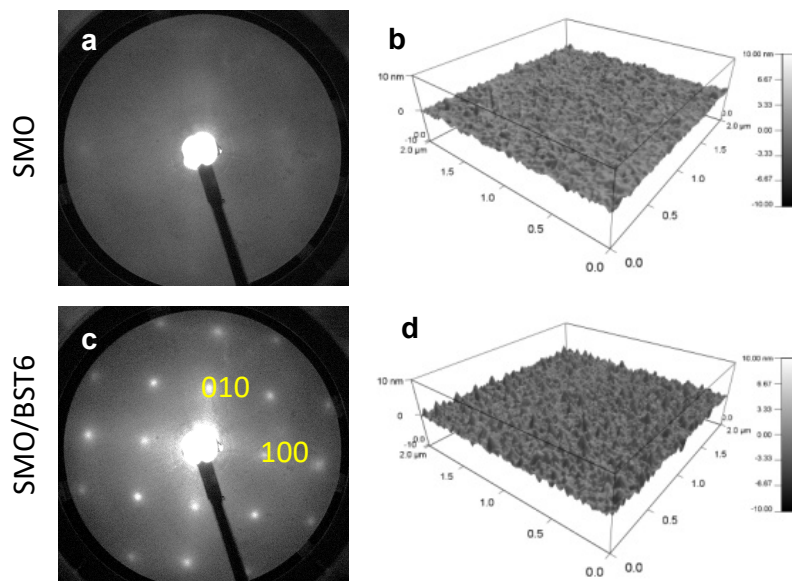


Abbildung 4-29: LEED Beugungsbilder bzw. 3D Darstellung der AFM Aufnahmen für jeweilig **a** bzw. **b** der Oberfläche einer SMO Schicht auf STO (SMO/STO) sowie jeweilig **c** bzw. **d** einer 5 nm dicken BST6 Schicht auf SMO/STO (BST6/SMO/STO) bei 92 eV kinetischer Energie der Elektronen.

Oxidationsverhalten von SMO

Um das Oxidationsverhalten genauer zu untersuchen, wurden XPS Messungen der beiden Proben im Ausgangszustand nach *ex situ* Transfer (AZ) und anschließendem Ausheizen (*in situ*) zunächst in UHV bei 10^{-5} mTorr (VA), dann in 1 mTorr Sauerstoffatmosphäre (OA).

Die Ausheizvorgänge wurden jeweils bei 600°C für 10 Minuten durchgeführt. Die XPS Messungen wurden im UHV Cluster *DAISY FUN* mit Unterstützung von Jürgen Ziegler durchgeführt. Die Übersichtsspektren der Proben im Ausgangszustand sind in Abbildung 4-30 zu sehen. Alle auftretenden Peaks konnten den Elementen Ba, Sr, Mo, Ti und O zugeordnet werden. Es sind somit keine Verunreinigungen oder sonstige Auffälligkeiten festgestellt worden.

In Abbildung 4-31 **a – d** sind die Röntgen-Photoelektronenspektren der O 1s, Mo 3d, Sr 3d Rumpfniveaus und des Valenzbandes der SMO/STO Probe wiedergegeben. Die

Valenzbandspektren der AZ und VA Messungen zeigen hohe Zustandsdichten nahe der Fermienergie, wohingegen die OA Messung wie erwartet eine starke Reduktion der Zustandsdichte zeigt. Die O 1s Spektren der AZ und VA Messungen zeigen einen Peak bei $530,1 \pm 0,1$ eV, vergleichbar zu anderen Perowskiten [159], und einen zusätzlichen Peak bei $\sim 1,5$ eV höherer Energie vergleichbar mit MoO₂ [187]. Nach dem Ausheizen in Sauerstoff verschiebt sich der Peak zu 531.4 ± 0.1 eV, was in guter Übereinstimmung zu SrMoO₄ liegt.

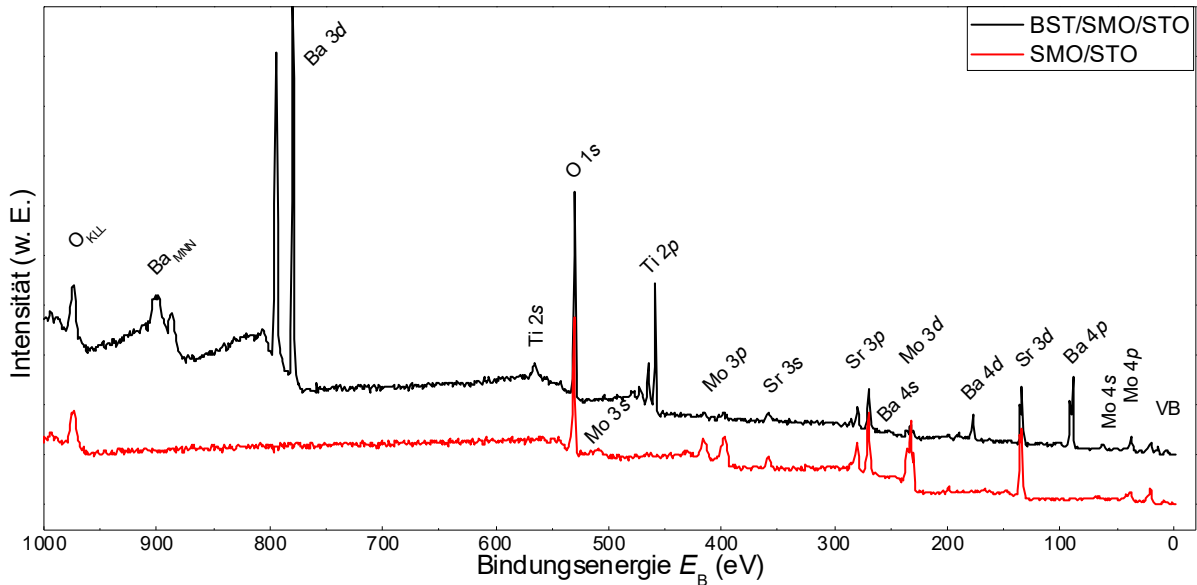


Abbildung 4-30: Röntgen-Photoelektronenspektren der SMO/STO und BST/SMO/STO Proben.

Dies wurde auch an SrMoO₄ Verunreinigungen in Sr₂MoFeO₆ Filmen beobachtet [185]. Die Sr 3d_{5/2} (3d_{3/2}) Dublette liegt bei 133.9 ± 0.1 eV (135.7 ± 0.1 eV) für alle Messungen der SMO/STO Probe. Da sich die chemische Umgebung des Sr Ions bei der Oxidierung von SrMoO₃ zu SrMoO₄ nicht signifikant ändert [185], ist eine Verschiebung der Peakposition nicht zu erwarten. Die Peakpositionen der O 1s, Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2}) und Sr 3d_{5/2} (3d_{3/2}) Rumpfniveaus betragen jeweils $530,1 \pm 0,1$ eV, $458,7 \pm 0,1$ eV ($464,6 \pm 0,1$ eV) und $133,5 \pm 0,1$ eV ($135,3 \pm 0,1$ eV) in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten für SrTiO₃ und BaTiO₃ aus Ref. [159]. Es konnten auch keine Anzeichen für eine vorhandene Ti³⁺ Valenz festgestellt werden.

Die ermittelten Positionen der Mo 3d_{5/2} Peaks liegen in allen Spektren bei 229,4 eV für Mo⁴⁺ s, 231,8 eV für Mo⁴⁺ u und 233,1 eV für Mo⁶⁺ bei einer maximalen Abweichung von 0,2 eV. Dies ist ebenfalls vergleichbar mit den im vorhergehenden Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Peakpositionen der Mo 3d Rumpfniveaus. Hier sei angemerkt, dass vor allem beim Vergleich der Position des Mo⁴⁺ s Peaks in allen Spektren nahezu keine Abweichungen auftreten ($\pm 0,05$ eV), was an der starken Abschirmung und dem damit definierten Abstand zum Fermi-niveau liegt (siehe auch Abschnitt 4.3.3). Eine Zusammenfassende Auswertung der Mo⁴⁺

Anteile ist in Abbildung 4-31 j gegeben. Da kein Mo^0 Anteil festgestellt werden konnte, ist der restliche Anteil auf Mo^{6+} zurückzuführen.

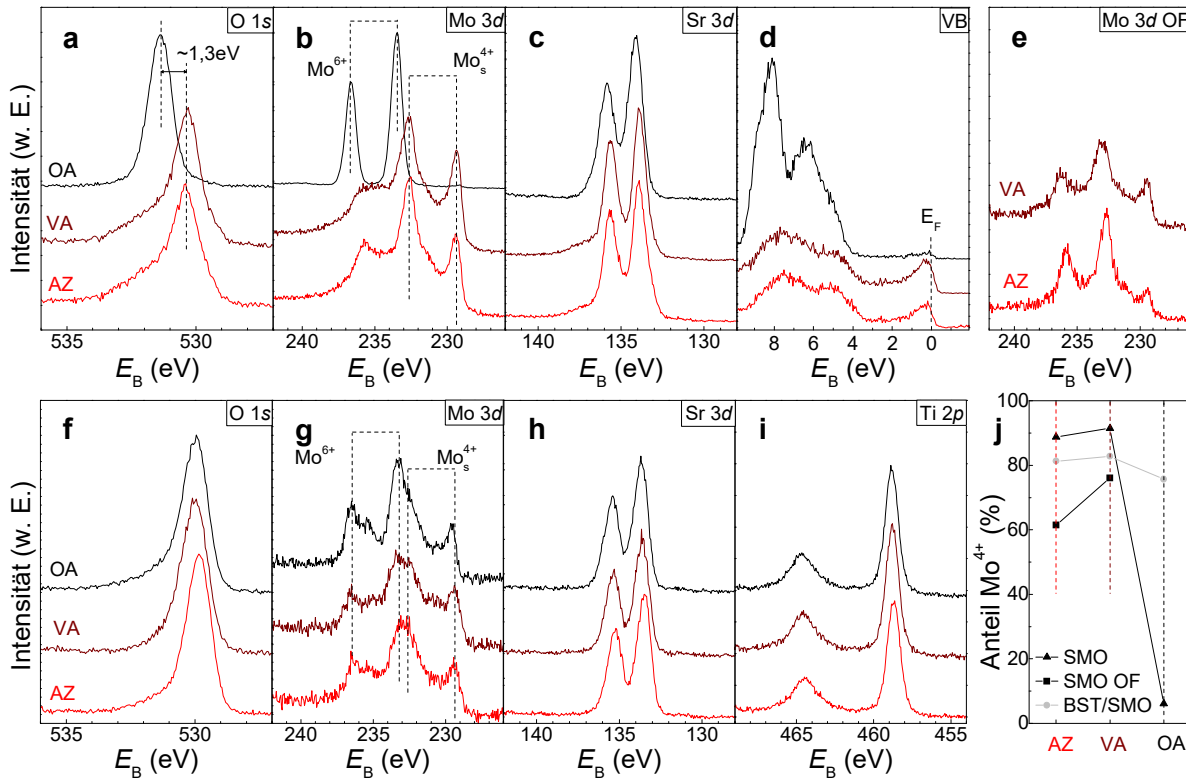


Abbildung 4-31. Röntgen-Photoelektronenspektren der **a** (**f**) O 1s, **b** (**g**) Mo 3d und **c** (**h**) Sr 3d Rumpfniveaus sowie **d** des Valenzbandes der *ex situ* transferierten SMO/STO (BST6/SMO/STO) Proben im Ausgangszustand (AZ) sowie nach Ausheizen zunächst bei 10^{-5} mTorr in UHV (VA), dann in 1 mTorr Sauerstoffatmosphäre (OA). **e** Mo 3d Spektren unter 20° Einstrahlwinkel zur Erhöhung der Oberflächensensitivität. **i** Ti 2p Spektren der BST6/SMO/STO Probe. **j** Übersicht über die ermittelten Mo^{4+} Anteile.

Es können folgende Rückschlüsse gezogen werden:

- (i) Der Mo^{4+} Anteil liegt bei ca. 90 % für die SMO/STO Probe im Gegensatz zu 80 % für die BST/SMO/STO Probe. Die Abscheidung von BST6/4 unter einem Druck von $P = 10^{-2}$ mTorr und Sauerstofffluss von $\eta = 0,7$ sccm führt demnach, trotz erhaltener Epitaxiebeziehung, zu einer geringen Oxidation der SMO Oberfläche.
- (ii) Die SMO Oberfläche oxidiert an der Atmosphäre, was an dem geringeren Anteil an Mo^{4+} in der oberflächenempfindlichen Messung nach *ex situ* Transfer nachgewiesen werden konnte.
- (iii) Das Ausheizen im UHV (10^{-5} mTorr) zeigt lediglich einen geringen Einfluss auf den Valenzzustand sehr nahe der Oberfläche, was auf eine stabile Umgebung für die SMO Oberfläche deutet (ebenfalls in den Ausheizexperimenten in 4.3.3 zu beobachten).

-
- (iv) Das Ausheizen bei 600°C und 1 mTorr Sauerstoffdruck für 10 min lässt die SMO Oberfläche nahezu vollständig oxidieren.
 - (v) Die 5 nm dicke BST6 Schicht ist ausreichend, um die Oxidation der SMO Oberfläche unter den gegebenen Ausheizbedingungen weitgehend aufzuhalten.

Obwohl die hier betrachteten Proben noch nicht voll optimiert waren, so sind die hier aufgeführten Beobachtungen dennoch für BST/SMO Heterostrukturen weitgehend vergleichbar. Es ist zu erwarten, dass eine Verringerung der Defektkonzentration oder genauere Kationenstöchiometrie geringere Veränderungen der SMO Grenzfläche mit sich bringt beim Ausheizen, da Defekte die Sauerstoffdiffusion in der Regel erhöhen [209]. Dies war der erste Nachweis einer epitaktischen Sauerstoffdiffusionsbarriere auf SMO Schichten. Es stellt die Basis für weitere Optimierungen von BST/SMO Heterostrukturen und deren Grenzfläche für die Anwendung in Varaktoren.

4.3.3 *In situ* Photoelektronenspektroskopie einkristalliner SrMoO₃ Schichten

Eine wichtige Eigenschaft für eine erfolgreiche Anwendung von SMO als Elektrodenmaterial in Varaktoren ist eine hohe Energiebarriere zwischen Fermi-niveau der Elektrode und Leitungsband der BST-Schicht [13]. Eine Barriere ist demnach eine Voraussetzung, um elektronische Leitung durch das Leitungsband des BST-Dielektrikums zu verhindern. Die Bestimmung der Austrittsarbeit aus UPS Messungen bietet einen Ansatz die ideale Barrierenhöhe zu ermitteln. Auswertungen der XPS Elementspektren können zudem Aufschluss über Valenzzustände und chemische Umgebung der Elemente geben. XPS und UPS Messungen wurden bereits an polykristallinen SMO Proben [26] und an SMO Schichten [37,99,101] durchgeführt.

Keine der aufgeführten Messungen wurden jedoch *in situ* an einkristallinen Schichten durchgeführt. Eine solche Untersuchung ist notwendig, da die im Vorfeld beschriebene voranschreitende Oxidierung der Oberfläche einen erheblichen Einfluss auf die ermittelten Eigenschaften haben kann. Da zum Zeitpunkt der Studie keine voll optimierten Schichten vorlagen wurden die Messungen an einer in Ar Atmosphäre gewachsenen SMO Schicht durchgeführt.

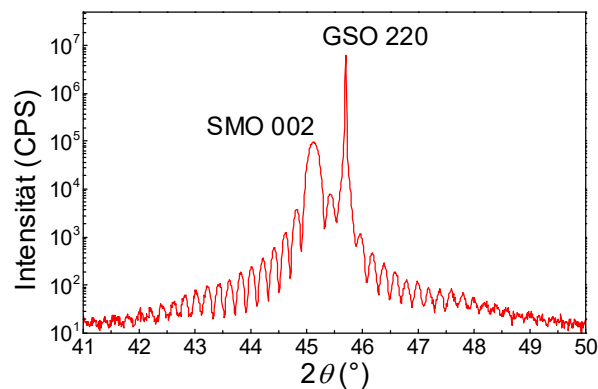


Abbildung 4-32: Röntgendiffraktogramm der für die *in situ* XPS und UPS Untersuchung verwendeten SMO Probe.

Die verwendeten Wachstumsbedingungen sind $T = 650^\circ\text{C}$, $P = 3 \text{ mTorr}$, $E_D = 0,8 \text{ J/cm}^2$, $f = 4 \text{ Hz}$ und $\eta = 3 \text{ sccm}$. Hier sei angemerkt, dass die Schicht dennoch von hoher Qualität war, was sich anhand von ausgeprägten Laue-Oszillationen im Röntgendiffraktogramm (siehe Abbildung 4-32) und einem spez. Widerstand der Schicht von $\rho \approx 35 \mu\Omega\text{cm}$ widerspiegelt. Der Transfer wurde über ein an der PLD-Anlage angebrachtes UHV Transfersystem und einen portablen UHV Koffer realisiert. Das UHV konnte dabei in allen Abschnitten auf mindestens 10^{-4} mTorr gehalten werden.

In Abbildung 4-33 sind die XPS Übersichtsspektren nach dem *in situ* Transfer und nach einem Ausheizschritt (ebenfalls *in situ*) bei 600°C in UHV von $P \approx 10^{-5} \text{ mTorr}$ für eine Stunde aufgeführt.

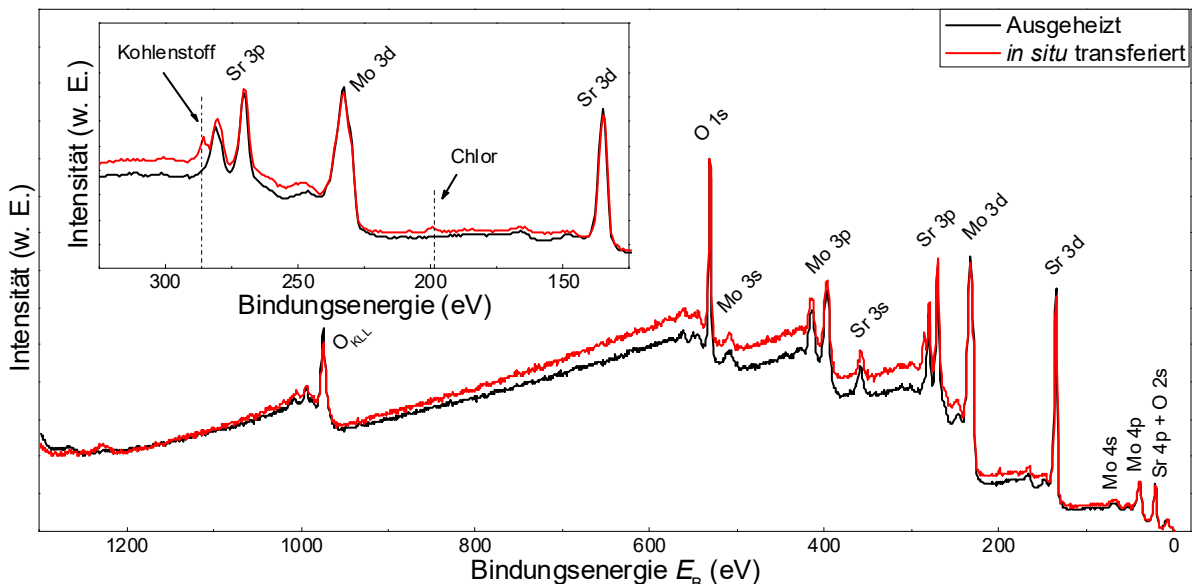


Abbildung 4-33: XPS Spektrum einer optimierten SMO Schicht gewachsen in Ar Atmosphäre auf STO/GSO direkt nach dem *in situ* Transfer (rot) sowie nach Ausheizen bei 600°C in UHV ($P \approx 10^{-5} \text{ mTorr}$) für eine Stunde (schwarz). Der Einschub zeigt eine Vergrößerung der Region von 125 bis 325 eV.

Das Spektrum der *in situ* transferierten Probe zeigt, neben den erwarteten Elementspektren von Sr, Mo und O, zudem Peaks von Kohlenstoff C 1s und Chlor Cl 2p. Beides sind Adsorbate, die über die Zeit des Transfers trotz UHV physisorbiert werden. Der Kohlenstoff liegt vermutlich in Form von Kohlenhydraten vor, welche häufig als Oberflächenadsorbate zu beobachten sind. Chlor kommt hierbei durch die Untersuchung von Cl-haltigen Verbindungen in der XPS-Anlage. Die Stöchiometrie der Probe wurde über (3.4-3) und Auswertung der Detailspektren von Sr 3d, Mo 3d und O 1s ermittelt. In beiden Fällen liegt die Stöchiometrie bei 1:1:3 im Rahmen der Messgenauigkeit und zeigte eine maximale Abweichung von 1-2%, obwohl die Schicht nicht vollständig optimiert war. Durch das Ausheizen bei 600°C in UHV ($P \approx 10^{-5}$ mTorr) für eine Stunde konnte die Oberfläche von den Adsorbaten befreit werden. Dadurch folgt auch eine geringfügige Reduktion des Untergrundes. Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit bei UPS sind die Auswirkungen der Adsorbate auf die gemessenen Spektren noch deutlicher zu erkennen (Abbildung 4-34). Nach dem Ausheizen weisen die Strukturen des Valenzbandes (VB) erhöhte Intensitäten auf, wohingegen die Sekundärelektronenkante (SEK) intensitätsschwächer wird.

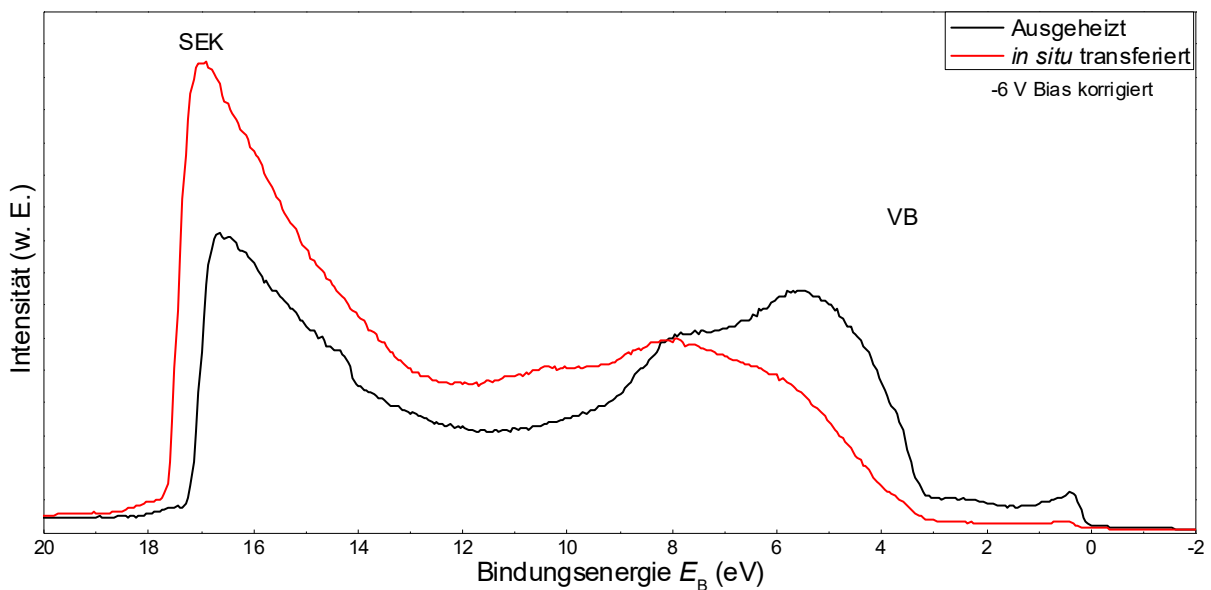


Abbildung 4-34: UPS Spektrum einer optimierten SMO Schicht gewachsen in Ar Atmosphäre auf STO/GSO direkt nach dem *in situ* Transfer (rot) sowie nach Ausheizen bei 600°C in UHV ($P \approx 10^{-5}$ mTorr) für eine Stunde (schwarz).

Elektronische Struktur des SMO

Ein Vergleich der XPS und UPS Valenzbandspektren der ausgeheizten Probe in Abbildung 4-35 zeigt drei Maxima von $E_B \approx 7,6$ eV für Struktur I, $E_B \approx 5,2$ eV für Struktur II und $E_B \approx 0,5$ eV für Struktur III.

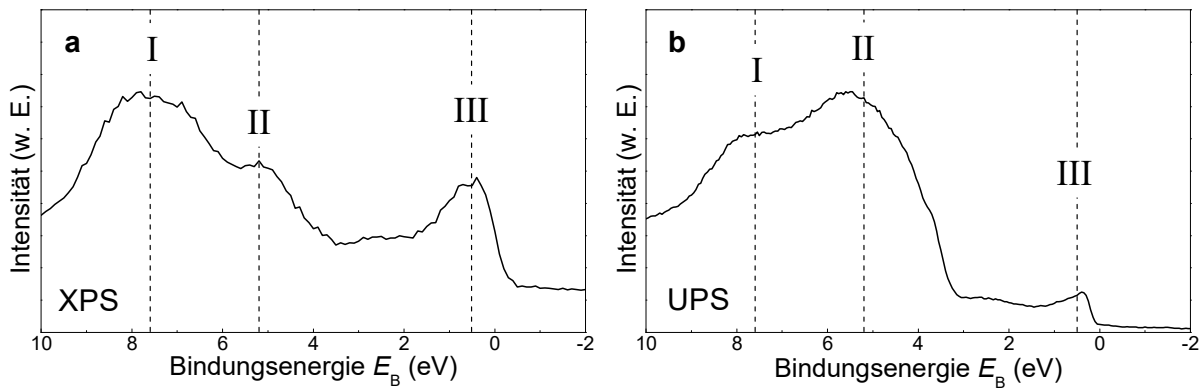


Abbildung 4-35: **a** XPS und **b** UPS Valenzbandspektren der *in situ* transferierten und ausgeheizten SMO Probe.

Der Argumentation von Mizoguchi *et al.* [26] folgend, welche auf den Verhältnissen der Wirkungsquerschnitte Mo 4d/O 2p von 1,4 bei He II und 21 bei Mg K_α Strahlung beruht [210], haben die Strukturen I und II vorwiegend gemischten orbitalen Charakter, wohingegen die Struktur III vorwiegend Mo 4d Charakter aufweist. Ein Vergleich mit der berechneten Zustandsdichte [105] und den Beiträgen aus O 2p, Mo 4d t_{2g} und Mo 4d e_g zeigt weiterhin, dass Struktur I vorwiegend O 2p und Mo 4d e_g , Struktur II vorwiegend O 2p und Struktur III vorwiegend Mo 4d t_{2g} Charakter aufweisen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem höchsten Intensitätsunterschied bei Struktur II im Vergleich der XPS und UPS Spektren.

Bestimmung der Austrittsarbeit

Des Weiteren wurde die Austrittsarbeit der Probe nach *in situ* Transfer und nach dem Ausheizen durch Auswertung der SEK und der Fermikante über Gleichung (3.4-4) ermittelt. In Abbildung 4-36 sind die Bestimmungen E_{SEK} und E_F dargestellt. Die Austrittsarbeit beträgt $\Phi_p = 3,8 \pm 0,1$ eV für die *in situ* transferierte und $\Phi_p = 4,1 \pm 0,1$ eV für die ausgeheizte Probe. Demnach bewirken die Adsorbate eine Reduktion der Austrittsarbeit um 0,3 eV.

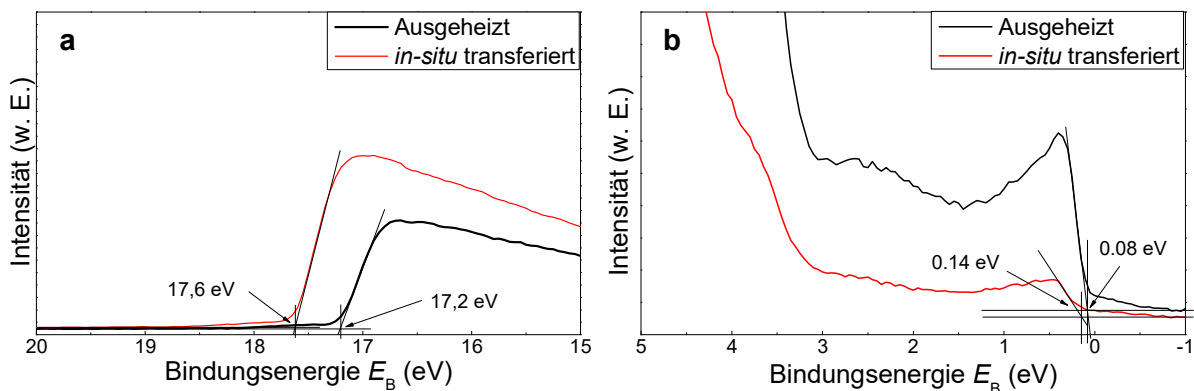


Abbildung 4-36: Bestimmung von **a** E_{SEK} und **b** E_F aus den UPS Spektren der *in situ* transferierten und ausgeheizten SMO Probe.

Da die Schicht einkristallin und (001) orientiert ist kann dieser Wert als Austrittsarbeit der $\langle 100 \rangle$ Richtungen des kubischen SMO betrachtet werden. Die zuvor aus UPS ermittelten Austrittsarbeiten betragen $\Phi_p = 3,5$ eV für polykristalline SMO Proben [26] und $\Phi_p = 3,9$ eV für einkristalline SMO Schichten auf STO Substraten [37]. Der um 0,6 eV bzw. 0,1 eV geringe Wert der Referenzen folgt aus möglichen Adsorbaten und einer Mitteilung über Austrittsarbeiten unterschiedlicher Richtungen, welche sich bei der Messung polykristalliner Proben ergeben.

Im Fall einer idealen Schottky-Barriere entspricht die Barrierenhöhe der Differenz aus Austrittsarbeit der Elektrode (SMO) und der Elektronenaffinität des Halbleiters (BST) (siehe Gleichung (2.5-1)). In der Literatur finden sich Elektronenaffinitäten von 3,9 eV [211] bis 4,4 eV [13]. Demnach müssten sich Barrierenhöhen von $-0,2 \text{ eV} < \Phi_B < 0,3 \text{ eV}$ zum Leitungsbandminimum ausbilden. In Abschnitt 4.3.3 wird dies nochmal aufgegriffen.

Mo 3d Rumpfniveauspektren

Auswertung der Mo 3d Detailspektren der Probe ist in Abbildung 4-37 gegeben. Die Anpassung der Peaks erfolgte nach der in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Vorgehensweise. Die Peak-Doublette wurden anhand der Referenz [159] zugeordnet. Die ermittelten Positionen der Mo $3d_{5/2}$ Peaks liegen in beiden Spektren bei 228,5 eV für Mo^0 , 229,4 eV für Mo^{4+} s, 232,0 eV für Mo^{4+} u und 233,1 eV für Mo^{6+} bei einer Abweichung von weniger als 0,05 eV. Die Probe zeigt einen Anteil von rund 96,5% an Mo^{4+} . Das Ausheizen hatte keine Auswirkungen auf den Mo^{4+} Anteil, allerdings ergibt sich eine geringe Erhöhung von $\approx 0,8$ auf $\approx 1,3$ % des Mo^0 -Anteils auf Kosten des Mo^{6+} Anteils (siehe Abbildung 4-37 c).

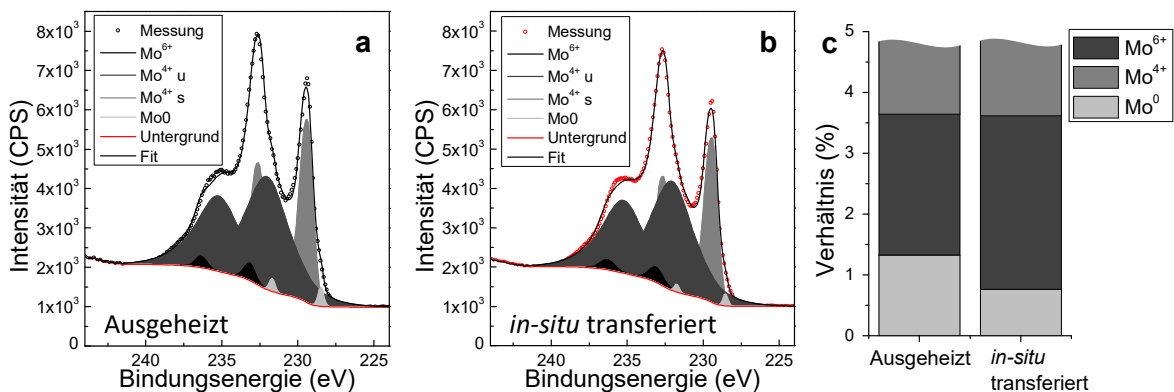


Abbildung 4-37: Mo 3d Rumpfniveauspektren aus XPS Messungen an der **a** *in situ* transferierten und **b** ausgeheizten SMO Probe. **c** Anteile der Mo^{6+} , Mo^{4+} und Mo^0 Valenzen am Mo 3d Spektrum.

Dies deutet auf eine stabile Oberfläche des SMO in UHV. Die vorhandenen Mo^{6+} und Mo^0 Anteile können auf die geringe Abweichung der Stöchiometrie zurückgeführt werden. Der Einfluss der Stöchiometrie auf die Mo Valenz zeigt sich auch im Besonderen im Vergleich

zwischen der Mo 3d Spektren einer nicht optimierten Schicht in Ar Atmosphäre und einer optimierten Schicht in H₂+Ar Atmosphäre auf STO/GSO Substraten. Da zum Zeitpunkt der Herstellung der Schichten kein *in situ* Transfer möglich war, wurden beide Schichten mit einer 2 nm dicken STO Schicht bedeckt, um eine Oxidation der Oberfläche während des Transfers zu verhindern.

Tabelle 4-8: Auflistung relevanter Wachstumsparameter wie Gasatmosphäre, Temperatur T , Gasfluss η , Druck P , Pulsfrequenz f und Energiedichte E_D der betrachteten SMO Schichten sowie der Gitterkonstante c und der Dicke der Schichten.

Gas	T °C	P mTorr	η sccm	f Hz	E_D J/cm ²	c Å	d nm
H ₂ +Ar	650	40	6	4	1,50	3,979	37
Ar	700	0,5	3	2	0,72	4,003	37

Eine genauere Ausführung der Verwendung von dünnen Oberflächenschichten ist in den folgenden Abschnitten des Kapitels zu finden. Die Wachstumsbedingungen der SMO Schichten sind in Tabelle 4-8 aufgeführt. Die Mo 3d Spektren sind in Abbildung 4-38 gezeigt. Die in Ar Atmosphäre gewachsene SMO Schicht zeigt einen Anteil von $\approx 2\%$ an Mo⁰. Die in H₂+Ar optimierte SMO Schicht zeigt keinen weiteren Anteil an Mo-Valenzen neben dem Mo⁴⁺ Zustand. Obwohl die optimierte Schicht in einer wasserstoffhaltigen und damit chemisch reduzierenden Atmosphäre mit relativ hohem Druck von 40 mTorr und einem hohen Gasfluss von 6 sccm gewachsen wurde, können Temperatur, Pulsfrequenz und Energiedichte die erhöhte Reduktion ausgleichen.

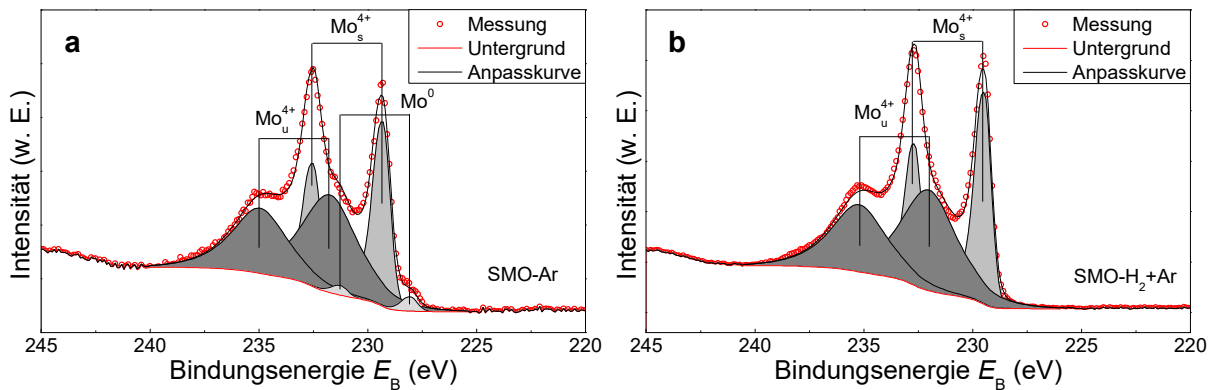


Abbildung 4-38: Mo 3d Röntgen-Photoelektronenspektren **a** einer in Ar Atmosphäre und **b** einer in H₂+Ar gewachsenen SMO Schicht auf STO/GSO Substraten. Publiziert in [20].

Dies veranschaulicht das sensible Gleichgewicht der Reduktion im PLD Prozess. Die Möglichkeit geringe Temperaturen zu verwenden, aufgrund einer Erhöhung des Reduktionspotenzials durch die Atmosphäre, ist im Besonderen von Vorteil, da unter anderem intrinsische Punktdefekte temperaturabhängig sind [212]. Demnach ergeben sich oft geringe Defektkonzentrationen bei Wachstum unter geringen Temperaturen.

4.3.4 SrTiO₃/SrMoO₃ Grenzfläche

Da in den hier betrachteten Perowskiten vor allem die *B*-Ionen (Ti und Mo) ihre Valenzen ändern können, ist die entstehende Grenzfläche vorrangig abhängig von den thermodynamischen Randbedingungen (*P* und *T*) beim Wachstum von BST auf SMO. Aus dem *P-T* Phasendiagramm der binären Oxide des Titans und Molybdäns in Abbildung 4-39 **a** folgt eine stabile Ti⁴⁺ Valenz über einen großen Druck- und Temperaturbereich. Die Valenz des Molybdäns lässt sich in diesem Bereich jedoch von Mo⁰ bis Mo⁶⁺ variieren. Demnach ist die ausgebildete Barriere primär vom Valenzzustand des Molybdäns an der Grenzfläche abhängig. Eine schematische Veranschaulichung ist in Abbildung 4-39 **b** zu sehen. Um die Art der Grenzfläche und die Barriere zu bestimmen, wurden Titanat-Schichten unterschiedlicher Dicke auf SMO gewachsen und mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie analysiert (Vorgehen nach Ref. [135,136]).

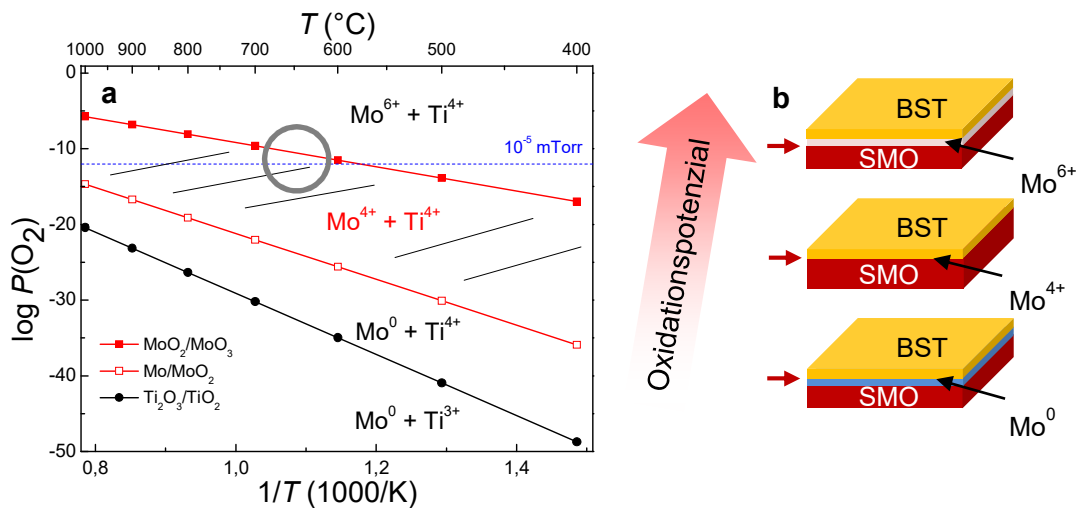


Abbildung 4-39: **a** Thermodynamisches *P-T* Phasendiagramm der Gleichgewichtszustände von MoO₂/MoO₃, Mo/MoO₂ und Ti₂O₃/TiO₂ (erstellt mit Daten aus Ref. [98]). **b** Schematische Darstellung von drei möglichen Grenzflächen zwischen BST und SMO.

Da der *in situ* Transfer zur Zeit der Untersuchungen nicht zur Verfügung stand, wurden die Proben kurz nach Entnahme aus dem UHV (ca. 5 min) in den UHV Cluster für die XPS Messung (DAISY BAT) geschleust. Zudem musste für jede Dicke der STO Schichten auf SMO eine eigene Probe hergestellt werden. Wie in Abschnitt 4.3.2 bereits beobachtet, führen allerdings geringe Sauerstoffflüsse zu einer geringen Oxidation der SMO Oberfläche. Aufgrund statistischer Abweichungen der Prozessparameter konnte angenommen werden, dass die Oxidation nicht gleichmäßig ist und damit die erhaltenen Barrieren der einzelnen Proben variieren konnten. Die Ausbildung der Barriere wurde demnach beim stabileren Wachstum in UHV untersucht. Aufgrund der Ähnlichkeit der elektronischen Struktur zu BST (gleiche Bandlücke und Elektronenaffinität [13]) und des optimierten Wachstums im UHV (siehe Abschnitt 4.2.2) wurde STO als Barrierenmaterial gewählt. Zudem zeigten BST/STO/SMO Varaktoren mit STO

Zwischenschichten, welche im UHV gewachsen wurden, zu diesem Zeitpunkt, im Gegensatz zu BST/BST(ger.ox)/SMO⁸ basierten Varaktoren, bessere Varaktoreigenschaften.

STO(X EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen

Für die Untersuchung wurden STO(X EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen mit $X = 0, 3, 5, 10, 20$ und 50 EZ Lagen an STO auf SMO Schichten hergestellt (im Folgenden bezeichnet als X EZ STO Proben). Die 0 EZ Probe entspricht hierbei der SMO Oberflächenreferenz. Die SMO Schichten wurden unter optimierten Bedingungen für das Wachstum in $H_2 + Ar$ Atmosphäre auf STO/GSO Substrate abgeschieden. Die STO Schichten auf SMO wurden unter den für STO optimierten Bedingungen in UHV gewachsen (Abschnitt 4.2.2). In Abbildung 4-40 **a** sind die Röntgendiffraktogramme der Proben mit 0, 1, 3, 5, 10 und 20 EZ STO gezeigt.

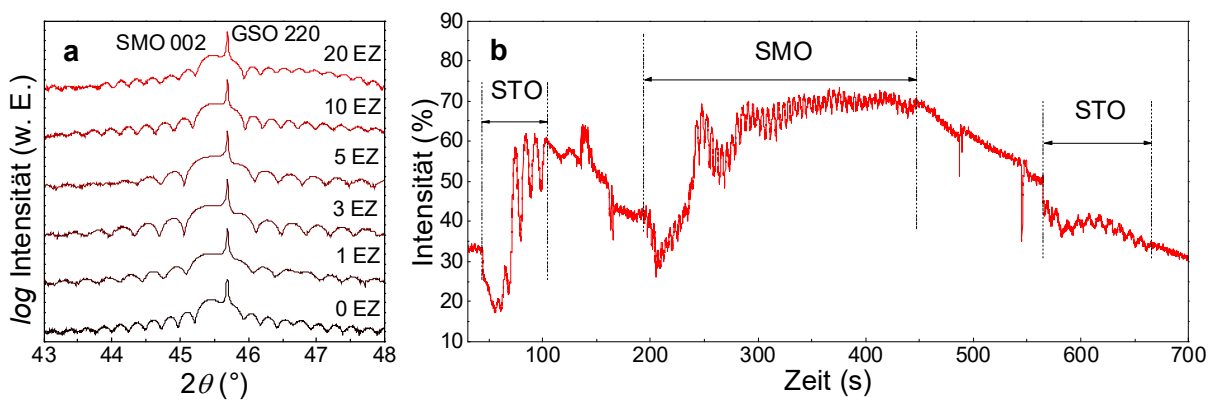


Abbildung 4-40: **a** Röntgendiffraktogramme um den GSO 220 Reflex von STO(X EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen. X steht hier für die Anzahl der EZ Lagen der STO Sichten. **b** Intensitätsverlauf der RHEED Reflexion einer STO(10 EZ)/SMO/STO/GSO Heterostruktur mit SMO gewachsen unter optimierten Bedingungen in Ar Atmosphäre.

Ein gradueller Intensitätsanstieg bei einem Beugungswinkel von $2\theta \approx 47^{\circ}$ ist mit ansteigender STO Dicke wie erwartet erkennbar. Die unterschiedliche Schrittweite der Oszillationen folgt aus der Abscheidung von SMO unter 2000 Pulsen für die Proben mit 0, 10 und 20 EZ STO und der Abscheidung von SMO unter 1500 Pulsen für die Proben mit 1, 3 und 5 EZ STO. Dies führt zu einer SMO Schichtdicke von ≈ 30 nm für 1500 Pulse und ≈ 40 nm für 2000 Pulse. Die unterschiedlichen SMO Schichtdicken wirken sich jedoch nicht auf die untersuchten Grenzflächeneigenschaften aus. Die Heterostrukturen konnten überwiegend mittels RHEED *in situ* überprüft und eingestellt werden, wie in Abbildung 4-40 **b** zu sehen ist.

⁸ „ger.ox“ steht hier für geringe Oxidation und beschreibt die BST Zwischenschichten welche unter geringerem Sauerstoffdruck und Gasfluss abgeschieden wurden (siehe Abschnitt 4.3.2).

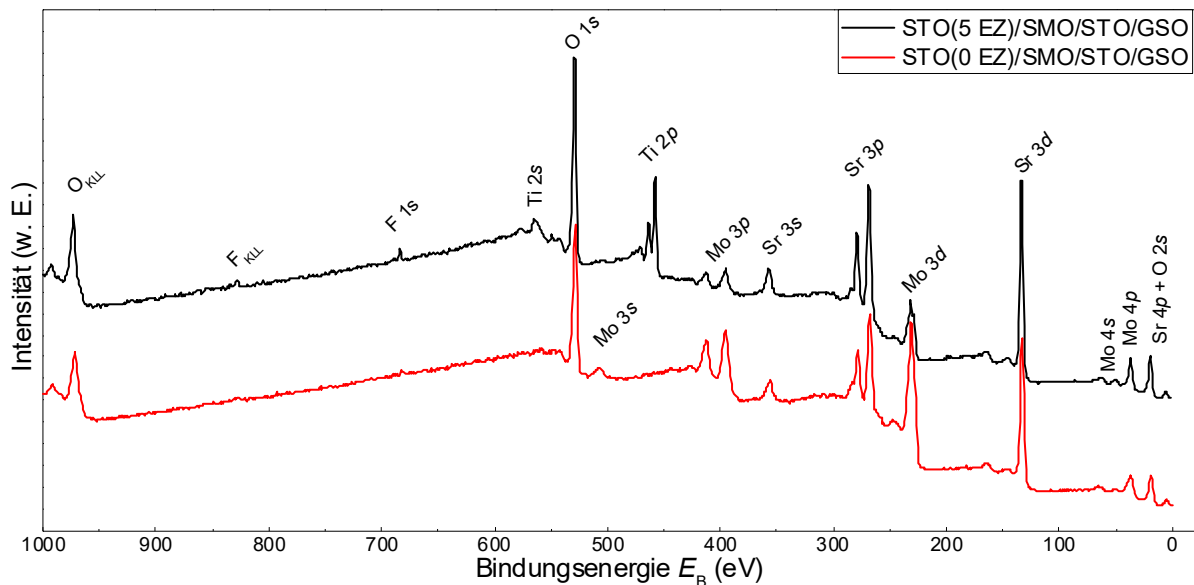


Abbildung 4-41: XP-Spektren der hier betrachteten STO(5 EZ)/SMO/STO/GSO und STO(0 EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen.

Da nicht alle Schichten ein ausgeprägt oszillierendes Intensitätsprofil im RHEED zeigten, konnte die STO Dicke zudem mithilfe der ersten STO Abscheidung auf GSO kalibriert werden. Dabei wurde die Anzahl an Pulsen für die benötigte Lagenanzahl anhand der Pulsanzahl für die Abscheidung von 5 oder 6 EZ STO umgerechnet. Die Übersichtsspektren der Proben im Ausgangszustand sind in Abbildung 4-41 zu sehen. Die auftretenden Peaks konnten den Elementen Sr, Mo, Ti, O und F zugeordnet werden. Die Fluor-Verunreinigung der Oberfläche folgt aus Untersuchungen an F-haltigen Verbindungen im verwendeten UHV Cluster und konnte nicht an allen Proben beobachtet werden. Obwohl dies die Austrittsarbeit beeinflussen kann, haben die Adsorbate keinen Einfluss auf die relativen Peakpositionen der Rumpfniveaus im Vergleich zum Fermi-niveau.

Ti und Mo Valenzen an der STO/SMO Grenzfläche

Die Röntgen-Photoelektronenspektren der Ti 2p, Mo 3d, O 1s Sr 3d Rumpfniveaus sowie des Valenzbandes der STO(X EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen sind in Abbildung 4-42 wiedergegeben. Die Valenzbandspektren zeigen eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante, welche mit zunehmender STO Schichtdicke abnimmt. Dies deutet auf eine nichtleitende STO Schicht trotz Wachstum in UHV hin, wie auch in elektrischen Messungen an STO Schichten auf GSO festgestellt wurde (siehe 4.2.2).

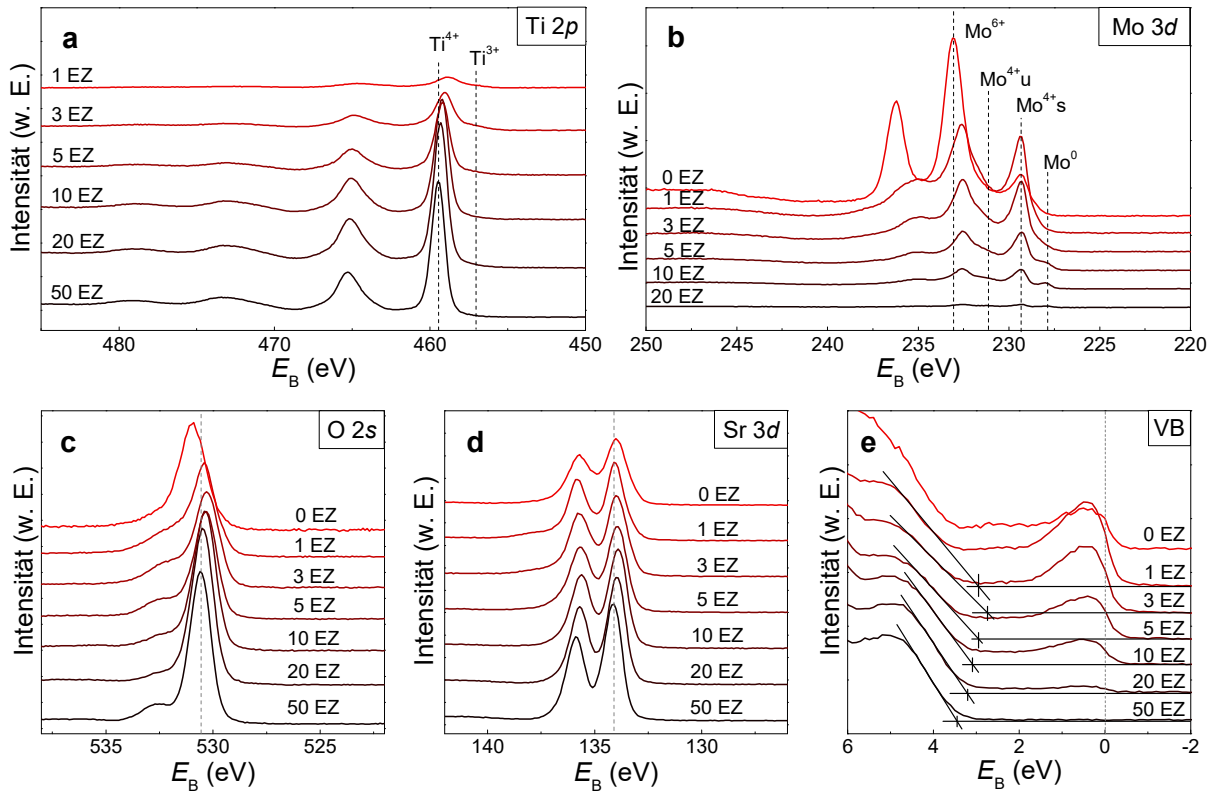


Abbildung 4-42: Röntgen-Photoelektronenspektren der **a** Ti 2p, **b** Mo 3d, **c** O 2s **d** Sr 3d Rumpfniveaus sowie **e** des Valenzbandes der STO(X EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen. X steht für die Anzahl der EZ Lagen der STO Sichten. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.

Mit zunehmender Dicke der STO Schichten nimmt die Ti 2p Peakintensität zu, während die Mo 3d Peakintensität abnimmt. Die nichtbedeckte SMO Schicht (0 EZ STO) zeigt einen hohen Mo^{6+} -Anteil aufgrund der Oberflächenoxidation durch den *ex situ* Transfer. Alle weiteren Heterostrukturen zeigen einen wesentlich geringeren bis keinen Mo^{6+} Anteil. Bereits eine EZ Lage an STO verringert demnach wesentlich die Oxidation der SMO Oberfläche. Die erkennbare systematische Verschiebung der Peakpositionen sowie des Valenzbandmaximums wird im späteren Verlauf nochmals aufgegriffen und diskutiert. Eine genauere Veranschaulichung der Valenzverhältnisse des Molybdäns und Titans an der Grenzfläche ergibt sich durch Normierung der Spektren. Die Normierung wird hierbei auf die Erhöhung des spektralen Untergrundes des Rumpfniveauspektrums vorgenommen [213].

Die Normierung kann angewendet werden, da der spektrale Untergrund durch inelastische Energieverlustprozesse entsteht, welche für die verschiedenen Valenzen eines betrachteten Rumpfniveaus eines Elementes im Regelfall gleichartig sind. Die Intensität der normierten Spektren I_N ergibt sich gemäß Gleichung (4.3-1) aus gemessener Intensität I , der Untergrundintensität bei geringeren Bindungsenergien I_{U-} und der Untergrundintensität bei höheren Bindungsenergien I_{U+} .

$$I_N = \frac{I - I_{U-}}{I_{U+} - I_{U-}} \quad (4.3-1)$$

Die normierten Ti 2p Spektren in Abbildung 4-43 **a** zeigen einen geringen Ti³⁺ Anteil, welcher mit zunehmender Dicke der STO Schicht abnimmt. Eine genaue Quantifizierung des Ti³⁺ Anteils ist allerdings sehr komplex und in der Fachliteratur noch umstritten [214-216].

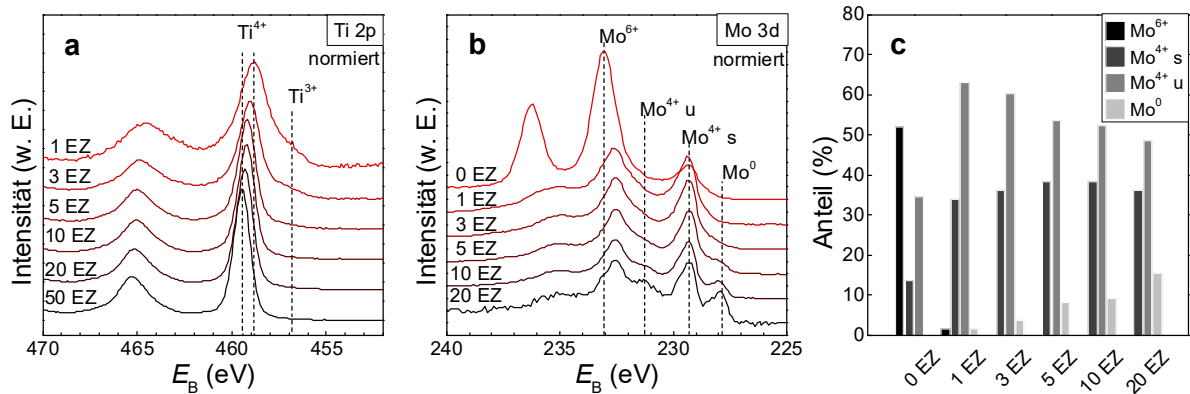


Abbildung 4-43: Normierte Röntgen-Photoelektronenspektren der **a** Ti 2p und **b** Mo 3d Rumpfniveaus sowie **c** Mo-Valenzanteile der STO(X EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen. X steht für die Anzahl der EZ Lagen der STO Sichten.

Die normierten Mo 3d Spektren in Abbildung 4-43 **b** zeigen einen Mo⁰ Anteil, welcher mit zunehmender Dicke der STO Schicht zunimmt. Eine genaue Bestimmung der Mo-Valenzanteile (Abbildung 4-43 **c**) zeigt einen Anteil von >15 % an Mo⁰ für die Probe mit 20 EZ STO. Beide Beobachtungen sind im Einklang mit einer Veränderung des Beitrags der Grenzfläche zum Spektrum mit steigender STO Dicke (siehe Unterkapitel 2.5) und lassen auf eine reduzierte Grenzfläche schließen. Dies war aus den Ergebnissen der Wachstumsoptimierung von STO (Abschnitt 4.2.2) nicht unmittelbar zu erwarten. Die Beobachtung kann auf metallisches Mo⁰ und Ti³⁺ Ionen zurückgeführt werden, welche jeweils in SMO bzw. STO an einer scharfen Grenzfläche lokalisiert sind. Die Ausbildung von Ti³⁺ trägt hierbei zur Reduktion des Molybdäns an der Grenzfläche bei. Aufgrund der erhöhten Stabilität des Ti⁴⁺ Zustandes im Vergleich zum Ti³⁺ und Mo⁴⁺ Zustand (Abbildung 4-39 **a**) würden sich eine Änderung der B-Valenzen der Grenzfläche mit Ti³⁺ + Mo⁴⁺ zu Ti⁴⁺ + Mo⁰ ergeben. SMO würde dabei nach Gleichung (2.1-3) in Mo und Sr₃MoO₇ zerfallen. Dies würde zu beobachtbaren strukturellen Veränderungen an der Grenzfläche führen. Anhand von HAADF-STEM Abbildungen einer BST/STO/SMO/STO Heterostruktur (siehe Abbildung 4-58) konnten jedoch keine strukturellen Veränderungen an der Grenzfläche nachgewiesen werden. Daher ist es möglich, dass trotz der Instabilität des Mo³⁺ Zustandes in binären Oxiden des Molybdäns eine Stabilisierung in der SMO Struktur ermöglicht wird, welche zu einer Dublette führt, die energetisch vergleichbar zu metallischem Molybdän liegt. Dies konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, da es auch möglich ist, dass die veränderten Bedingungen des SMO Wachstums für die Heterostruktur zu einer ausgeglichenen Grenzfläche mit Ti⁴⁺ + Mo⁴⁺ geführt hat.

Ausbildung der Barriere an der STO/SMO Grenzfläche

Des Weiteren lässt sich eine Verschiebung der Ti^{4+} Peaks mit zunehmender Dicke der STO Schicht beobachten. Eine Auftragung der Peakpositionen relevanter Peaks sowie des Valenzbandmaximums (VB max) und Leitungsbandminimums (LB min) über die STO Dicke in nm ist in Abbildung 4-44 a dargestellt. Die Position des LB min E_{LB} ist hierbei zur Veranschaulichung aus der ermittelten Position des VB max E_{VB} (siehe Abbildung 4-42 e) und der Bandlücke von STO $E_g^{STO} = 3,2 \text{ eV}$ über $E_{LB} = E_{VB} - E_g^{STO}$ berechnet worden. Die Peakposition der $\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$ Peaks liegt konstant bei 229,3 eV aufgrund des definierten Abstands zum Fermi-niveau durch die Abschirmung. Die 0 EZ Probe zeigt eine Verschiebung des O 1s Peaks um $\approx 0,5 \text{ eV}$ im Vergleich zur 1 EZ Probe. Dies liegt an der teilweisen Oxidation der Oberfläche und der Überlagerung der Beiträge von Sauerstoffionen aus SMO und oxidiertem SMO. Es ist vergleichbar zu den Beobachtungen aus den Untersuchungen zur Oxidationsstabilität (siehe Abschnitt 4.3.2). Die Variation von $\pm 0,1 \text{ eV}$ der ermittelten Bindungsenergie des Sr $3d_{5/2}$ Peaks ist sehr gering. Vergleichbar zu O 1s liegt dies an einer Überlagerung der Beiträge von Sr-Ionen aus SMO und STO. Es ergibt sich jedoch ab 10 EZ ein vergleichbarer Verlauf zu $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ aufgrund des überwiegenden STO Anteils. Die $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ Peaks zeigen die größte Verschiebung. Daraus lässt sich eine Bandverbiegung von $eU = 0,8 \text{ eV}$ ableiten. Aus der Bestimmung von E_{LB} ergibt sich jedoch ein Maximum von 0,4 eV oberhalb des Fermi-niveaus für die 3 EZ STO Probe. Zudem liegt das errechnete LB min fast $\approx 0,2 \text{ eV}$ unterhalb des Fermi-niveaus für die 50 EZ STO Probe. Diese Diskrepanz lässt sich durch eine mögliche Aufladung der STO Oberflächen erklären. Dabei könnte der Betrag der Aufladung zunehmen, mit der Dicke der STO Schicht aufgrund geringerer Fähigkeit die Ladungen an der Oberfläche abtransportieren. Diese würde zu einer verstärkten Bandverbiegung beitragen, welche nicht dem neutralen Zustand entspricht. Da der Beitrag der Aufladung für die 1 EZ und 3 EZ STO Proben gering ist, kann eine Barriere von $\Phi_B \geq 0,4 \text{ eV}$ aus der Lage des LB min ermittelt werden.

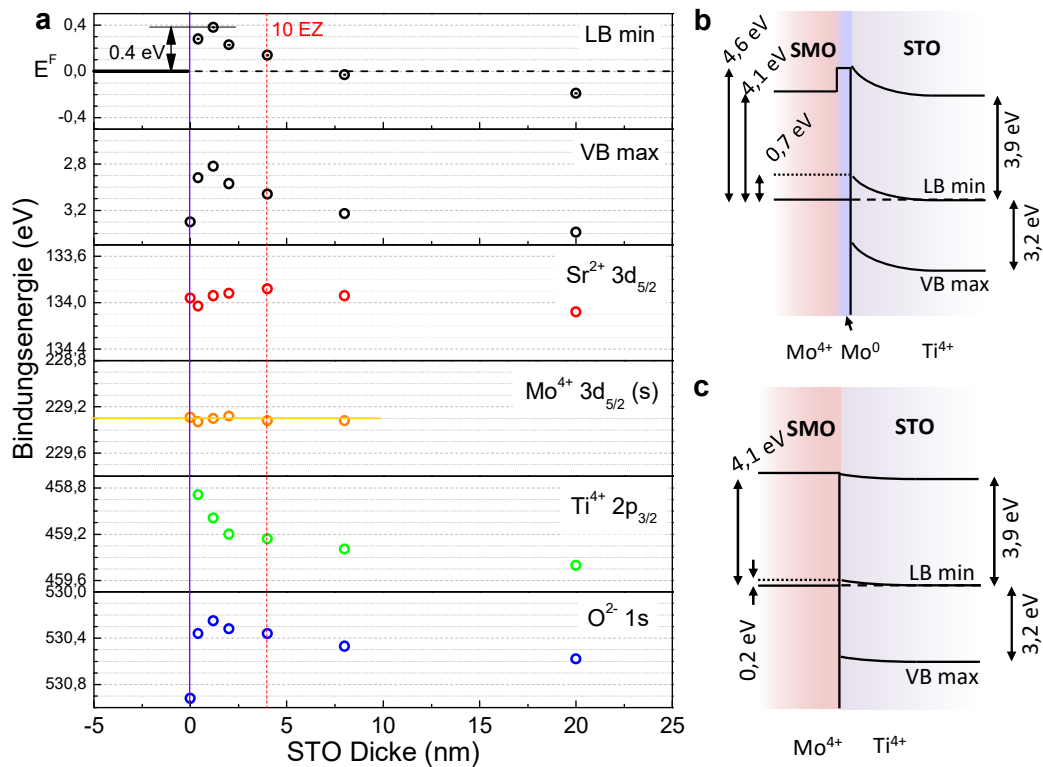


Abbildung 4-44: **a** Peakpositionen der XP-Rumpfniveauspektren in Abhängigkeit der STO Dicke. Schematische Darstellung der Bandstrukturen einer **b** reduzierten (Mo⁰) und **c** ausgeglichenen (Mo⁴⁺) STO/SMO Grenzfläche. Zur Veranschaulichung ist LB min auf das Fermi-niveau gesetzt um Barriere und Bandverbiegung gleichzusetzen.

Da das VB max und damit auch das LB min der 1 EZ STO Probe einen erhöhten Beitrag aus SMO aufweist, könnte der eigentliche Betrag der Barriere noch wenige Zehntel eV höher sein. Basierend auf der Position des $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ Peaks der 1 EZ STO Probe, welche im Vergleich zur Position in der 3 EZ STO Probe um 0,2 eV geringer liegt, ist eine Barriere von $\Phi_B \approx 0,6$ eV denkbar. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einer theoretischen Barriere von $\Phi_B \approx 0,7$ eV für eine reduzierte Grenzfläche mit metallischem Mo⁰ Valenzzustand (Abbildung 4-44 **b**), welcher in den Mo 3d Spektren beobachtet werden konnte. Für die Bestimmung der theoretischen Barriere von STO auf einer Grenzschicht von metallischem Molybdän wurde eine Austrittsarbeit von 4,6 eV für polykristallines Mo [217] und eine Elektronenaffinität von 3,9 eV für STO [211] herangezogen. Die theoretische Barriere mit SMO ist zum Vergleich aus der hier ermittelten Austrittsarbeit von 4,1 eV für SMO errechnet worden und in Abbildung 4-44 **c** in einem schematischen Banddiagramm wiedergegeben. Der Betrag und die Richtung der Bandverbiegung im STO bei der hier untersuchten STO/SMO Grenzfläche, welche vom Fermi-niveau im STO abhängen, können indes aus dieser Studie, aufgrund der vermutlichen Aufladung, nicht bestimmt werden.

4.4 Elektrische und optische Eigenschaften von einkristallinen SrMoO_3 Schichten

Hier werden zunächst die elektrischen Eigenschaften von SMO Schichten bei Gleichstrom (*engl.* direct current, DC) sowie unter Wechselstrom (*engl.* alternating current, AC) behandelt. Eine Betrachtung des spez. Widerstandes von SMO Einkristallen und Schichten sowie der Vergleich zur simulierten Temperaturabhängigkeit (LDA+DMFT) gibt Aufschluss über Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen in SMO. Um die Eignung als Elektrodenmaterial in der Mikrowellenelektronik zu untersuchen, wurde basierend auf der Momentenmethode eine Bestimmung des spez. Widerstandes unter Wechselstrom evaluiert. Um eine Eignung als transparentes leitfähiges Elektrodenmaterial zu untersuchen, wurden Messungen von Transmission, Reflexion und diffuser Reflexion an einkristallinen SMO Schichten durchgeführt. Diese wurden in Relation zum Schichtwiderstand sowohl mit weiteren transparenten leitfähigen Materialien als auch mit den mittels LDA simulierten Transmissions-, Absorptions- und Reflexionsspektren von SMO verglichen.

4.4.1 Spezifischer Widerstand bei Gleichstrom (DC)

Wie in Abschnitt 2.1.2 aufgelistet, wurde das Schichtwachstum von SMO bereits mehrfach untersucht.

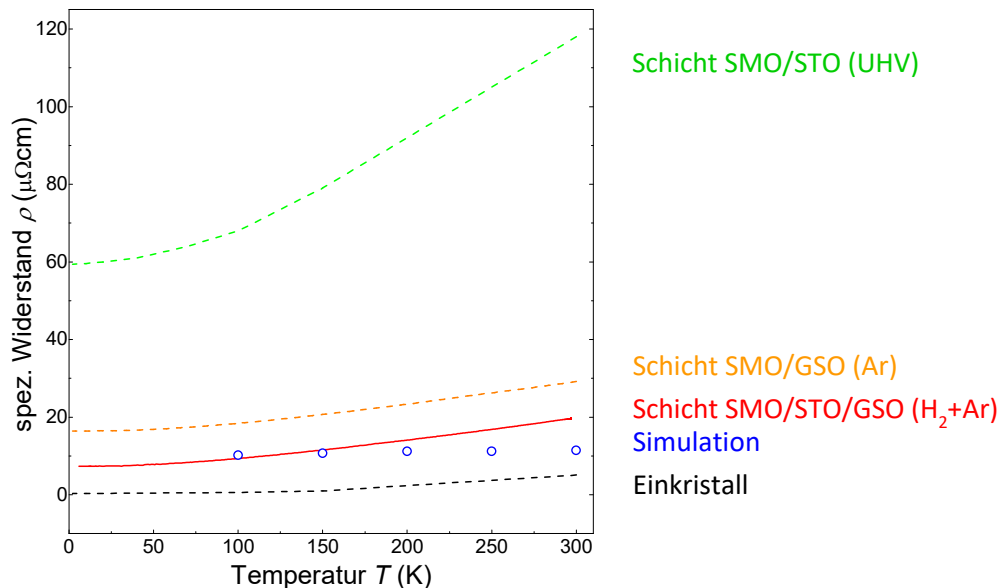


Abbildung 4-45: Auftragung des simulierten spez. Widerstandes mittels LDA+DMFT (blaue Kreise, [218]) über der Temperatur und der in Temperaturabhängigkeit gemessenen spez. Widerstände eines SMO Einkristalls (schwarz gestrichelte Linie, [7]), einer SMO Schicht auf einem STO Substrat gewachsen im UHV (SMO/STO, grün gestrichelte Linie, [100]), einer optimierten SMO Schicht auf einem GSO Substrat gewachsen in Ar Atmosphäre (SMO/GSO, orange gestrichelte Linie, [38]) und einer optimierten SMO Schicht auf einem STO/GSO Substrat gewachsen in H_2+Ar Atmosphäre (SMO/STO/GSO, rote Linie, [20]).

Eine Zusammenfassung der Temperaturabhängigkeit der gemessenen spez. Widerstände des SMO Einkristalls sowie einiger optimierter Schichten und der Simulationsergebnisse ist in Abbildung 4-45 dargestellt. Die Optimierung (vor allem Atmosphäre und Substrat) im Laufe der Zeit führte zu einem Rekord des spez. Widerstandes für dünne Schichten von rund $20 \mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur für die optimierte SMO Schicht auf einem STO/GSO Substrat, gewachsen in $\text{H}_2 + \text{Ar}$ Atmosphäre (SMO/STO/GSO). Bis auf die SMO Schicht auf STO in UHV (SMO/STO) zeigen alle zusammengetragenen Daten einen vergleichbaren flachen Verlauf, was auf geringe Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen deutet. Der steilere Verlauf, der ausgedrückt werden kann durch den Anstieg $\rho(300) - \rho_0 \approx 60 \mu\Omega\text{cm}$ der SMO/STO Probe könnte durch Sauerstoffleerstellen im Substrat durch Wachstum in UHV zu erklären sein [201,203]. Eine weitere Möglichkeit stellt eine Durchmischung von Ti und Mo an der Grenzfläche dar, welches auch für Ti und Nb in SrNbO_3 auf STO beobachtet wurde [23,219]. In beiden Fällen würden Substrat und Grenzfläche zur gemessenen Leitfähigkeit beitragen. Ein erhöhter Anteil an Elektron-Phonon Wechselwirkung im dotierten STO Substrat würde somit zu einem steileren Anstieg von $\rho(T)$ führen.

Die optimierte SMO Schicht auf einem GSO Substrat in Ar Atmosphäre gewachsen (SMO/GSO) und SMO/STO/GSO ergeben beide $\rho(300) - \rho_0 \approx 13 \mu\Omega\text{cm}$. Beide Schichten haben daher vergleichbare Verläufe des intrinsischen Anteils ρ_{int} , wobei SMO/GSO einen um rund $10 \mu\Omega\text{cm}$ höheren extrinsischen Anteil aufweist, der zu einem spez. Widerstand von $\rho(300) = 29 \mu\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur führt. Der erhöhte spez. Widerstand in SMO/GSO und SMO/STO/GSO im Vergleich zum Einkristall liegt zum einen an der erhöhten Defektdichte. Ein Vergleich von $\rho_0 \approx 7,3 \mu\Omega\text{cm}$ der SMO/STO/GSO Schicht und $\rho_0 \approx 0,35 \mu\Omega\text{cm}$ des Einkristalls zeigt einen deutlich geringen Anteil an extrinsischer Streuung, und damit geringer Defektkonzentration, im Einkristall. Zum anderen könnte es an der strukturellen Verzerrung durch die Anpassung an das GSO Substrat liegen.

Temperaturabhängigkeit des spez. Widerstandes von SMO

Um einen genaueren Einblick in die Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung in SMO Schichten zu bekommen, wurde der Kurvenverlauf $\rho(T)$ von SMO/STO/GSO durch Fitkurven angepasst, was in Abbildung 4-46 dargestellt ist. Die Anpassung erfolgte im ganzen Messbereich über ein Polynom 5. Grades ohne linearen und T^4 -Term basierend auf Gleichung (2.4-6). Dabei wird der Beitrag durch Streuung an optischen Phononen vernachlässigt. Da die Debye-Temperatur $\Theta_D = 440 \text{ K}$ für SMO beträgt, ist der Beitrag des Standard Transportintegrals $J_5(T/\Theta_D)$ bei niedrigen Temperaturen ebenfalls gering. In Tabelle 4-9 sind die Ergebnisse der Anpassung zusammengetragen. Die Koeffizienten der T^3 und T^5 Terme sind sehr klein, was sich vor allem bei niedrigen Temperaturen auswirkt. Der Koeffizient des quadratischen Terms A ist mit 2×10^{-4} ungefähr dreimal größer als $A = 7 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ für Einkristalle [7]. Die Auftragung gegen T^2 des spezifischen Widerstandes in Abbildung 4-46 ergibt eine Abweichung vom T^2 -Verhalten bei $T^* = 110 \pm 10^\circ\text{C}$. Dies ist ca. 30% niedriger als $T^* = 140^\circ\text{C}$ für den Einkristall und

ist in guter Übereinstimmung mit höheren Defektdichten und erhöhten Elektron-Phonon Wechselwirkungen in SMO Schichten.

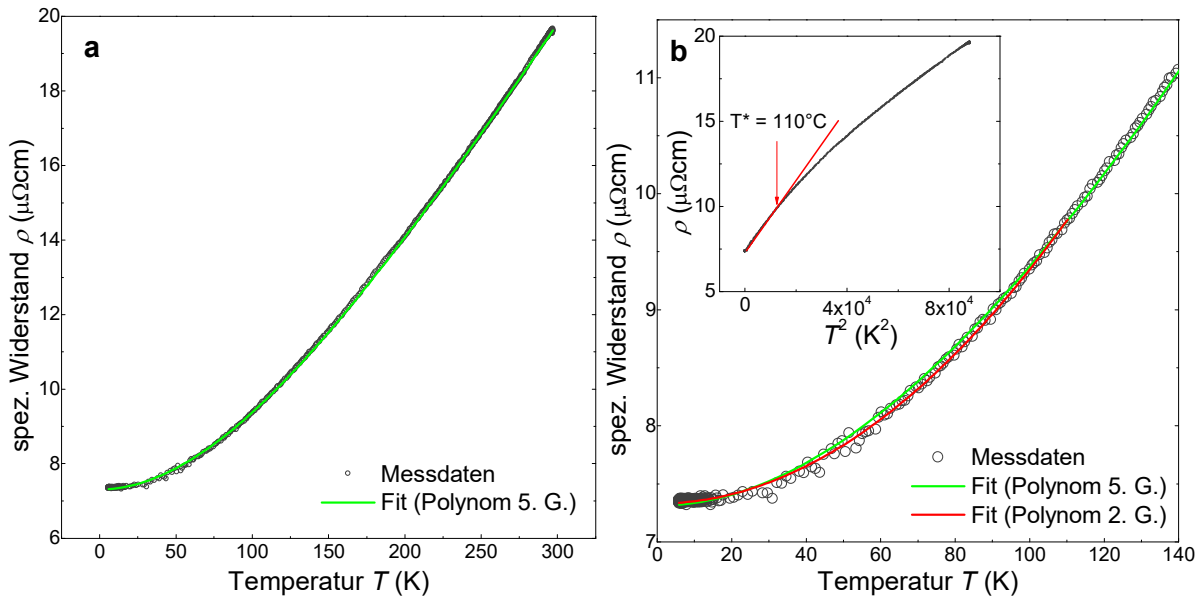


Abbildung 4-46: **a** Auftragung des spez. Widerstands ρ der optimierten SMO Schicht auf STO/GSO in H_2+Ar Atmosphäre über die Temperatur mit Anpassung (Fit) eines Polynoms 5. Grades an die Messdaten. **b** Vergrößerung der Auftragung mit zusätzlicher Anpassung der Daten durch ein Polynom 2. Grades bis 110°C . Der Einschub in **b** beinhaltet eine Auftragung gegen T^2 und die daraus folgende Auswertung der Abweichung vom T^2 -Verhalten bei $T^*=110^\circ\text{C}$.

Tabelle 4-9: Ergebnisse der Anpassung des temperaturabhängigen spez. Widerstands ρ der optimierten SMO Schicht auf STO/GSO in H_2+Ar Atmosphäre. R^2 ist das Bestimmtheitsmaß der Anpassung, ρ_0 ist der spezifische Restwiderstand, A, B und C sind Koeffizienten.

Gleichung	Intervall	R^2	ρ_0	A	B	C
$\rho = \rho_0 + A \cdot x^2$	5-110 K	0.9985	7.33	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-
		Abw.	0.002	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-
$\rho = \rho_0 + A \cdot x^2 + B \cdot x^3 + C \cdot x^5$	5-300 K	0.99996	7.311	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$-4,2 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-13}$
		Abw.	0.002	$7 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-14}$

Eine Anpassung der Daten im Temperaturbereich bis 110°C liefert vergleichbare Werte für ρ_0 und A wie die Anpassung durch das Polynom 5. Grades (siehe Tabelle 4-9). Der sehr niedrige Wert des Koeffizienten D von $6,1 \cdot 10^{-13} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^5$ folgt aus der zuvor erwähnten sehr schwachen Elektron-Phonon Wechselwirkung in SMO. Der Koeffizient C der Anpassung beträgt $-4,2 \cdot 10^{-7} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^3$. Das Vorzeichen deutet auf einen Wert von $\Theta_i > \Theta_D$ für die Interband Elektron-Elektron-Wechselwirkung hin. Daher ist nicht nur die Intraband sondern auch die Interband Wechselwirkung der Elektronen im SMO schwach ausgeprägt, aber vorhanden. In zuvor beschriebenen Arbeiten zu SMO, vor allem in Ref. [7,26,99], wurde die Ursache der hohen Leitfähigkeit in SMO bereits diskutiert. Im Allgemeinen wurde die Leitfähigkeit auf geringe

Elektron-Phonon Wechselwirkung zurückgeführt. Obwohl das T^2 Verhalten bereits auf Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt wurde, ist die Elektronenkorrelation im SMO im Wesentlichen nicht weiter beachtet worden.

4.4.2 Spezifischer Widerstand bei Wechselstrom (AC)

Im Vergleich zu den elektrischen Eigenschaften von oxidischen Materialien unter Gleichstrom können die elektrischen Eigenschaften unter Wechselstrom abweichen. Für eine realistische Abschätzung der Anwendbarkeit von SMO in Komponenten der Mikrowellentechnik (Varaktoren) wurden daher Messungen des spez. Widerstandes bei Wechselstrom durchgeführt. Es ist nur sehr wenig bekannt über Schichteigenschaften, welche eine Auswirkung auf die Leitfähigkeit unter Wechselstrom haben können [18,220]. Für SrRuO_3 (SRO) Schichten konnten Korrelationen zwischen spez. Widerstand bei Wechselstrom und Eigenschaften wie Stöchiometrie, Mikrostruktur und Oberflächenbeschaffenheit hergestellt werden [18].⁹

Strukturierung

Um die Hochfrequenzmessungen durchzuführen, mussten zunächst Koplanarwellenleiter (CPW) hergestellt werden. Dazu wurden SMO Schichten auf STO/GSO Substraten unter optimierten Wachstumsbedingungen verwendet. Auf die 5x5 mm Proben wurden die Strukturen (8 CPWs) mittels Fotolithographie und chemischem Ätzverfahren auf die Schicht übertragen. Da keine Literatur für kontrolliertes Ätzen von SMO zur Verfügung stand, wurden im Rahmen der Arbeit mehrere mögliche Lösungen getestet (unter anderem Lösungen mit HCl, HNO_3 , H_2SO_4 und KOH). Die besten Ergebnisse ergaben sich unter Verwendung einer Lösung, basierend auf einer verdünnten Kalilauge (0,1%). Genauere Untersuchungen zur grundlegenden Chemie des Ätzverhaltens wurden in Zusammenarbeit mit A. Mani, M. Nikfalazar und Dr. Falk Münch durchgeführt [221].

Die Ausmaße der Strukturen sind in Abschnitt 3.8.2 aufgeführt. Wie in den Mikroskopaufnahmen in Abbildung 4-47 zu erkennen ist, konnten alle so erhaltenen Strukturen mit geringer Abweichung von $\pm 1 \mu\text{m}$ hergestellt werden. Dies war notwendig, um prozessbedingte Fehlerquellen zu minimieren. Zudem wurden Gold Schichten mittels Kathodenzerstäubung auf GSO als Referenz hergestellt (siehe Abschnitt 3.8.2). Die Schichtdicken der im Folgenden diskutierten Proben betrugen 130 nm für SMO und 150 nm für Gold nach der Strukturierung.

⁹ Der spez. Widerstand $\rho \approx 200 \mu\Omega\text{cm}$ [92] von SRO Schichten ist um eine Größenordnung höher als für SMO. Es war unklar, ob sich die Befunde gleichermaßen auf SMO übertragen lassen, da keine weiteren Hochfrequenzmessungen an metallischen Oxiden in der Fachliteratur gefunden werden konnten.

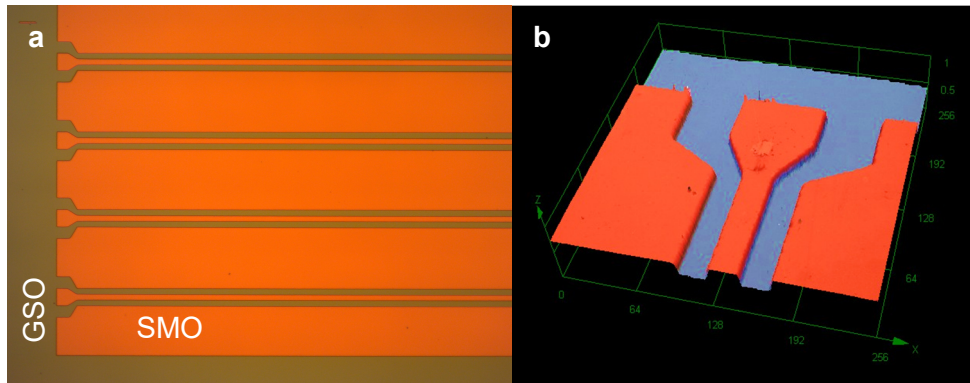


Abbildung 4-47: **a** Lichtmikroskopaufnahme von 4 der 8 hergestellten CPWs auf einer SMO Probe. **b** Topographie eines CPW aus einer Messung mittels konfokalem Laser-Mikroskop.

Messung und Auswertung

Die erhaltenen Vorwärts-Transmissionsfaktoren $S_{21}(f)$ für SMO und Gold auf GSO zeigen jeweils den gleichen Verlauf für alle gemessenen CPWs auf einer Probe, wie anhand Abbildung 4-48 **a** für SMO zu sehen ist. Für die SMO CPWs liegt die Abweichung in jedem Punkt der CPW Messungen von der gemittelten Kurve (schwarze Linie in Abbildung 4-48 **a** und rote Linie in Abbildung 4-48 **b**) im Frequenzbereich von 10 bis 20 GHz unter 0,6 dB und im Frequenzbereich von 0,1 bis 10 GHz unter 0,2 dB.

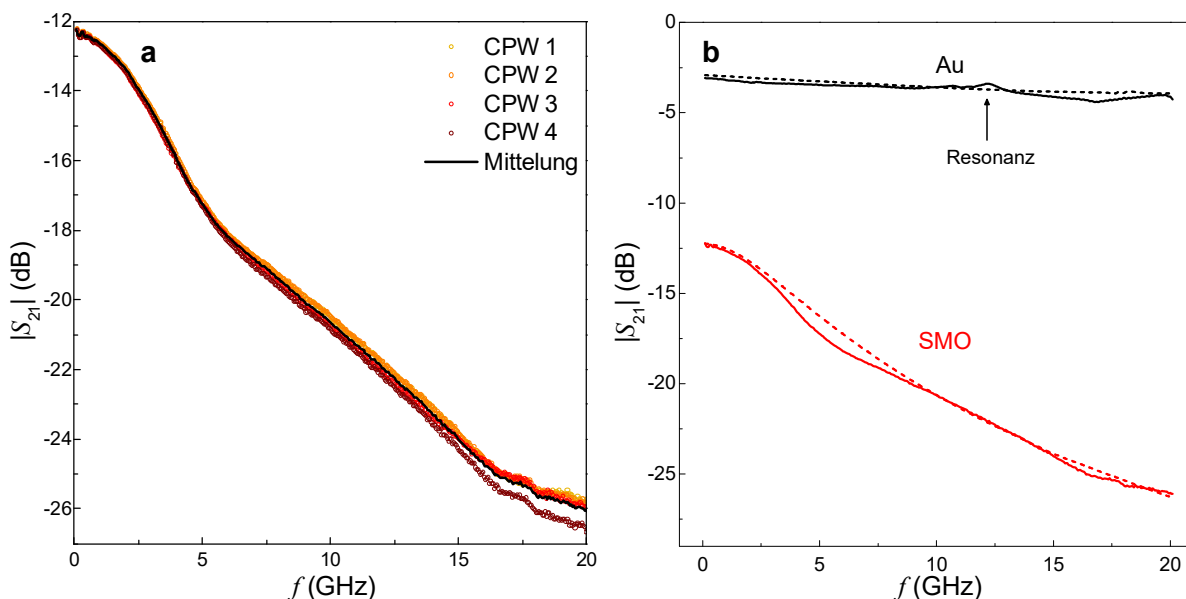


Abbildung 4-48: **a** Vorwärts-Transmissionsfaktoren $S_{21}(f)$ im Frequenzbereich von 0,1 bis 20 GHz von 4 CPW Messungen an einer strukturierten SMO/STO/GSO Probe sowie die gemittelte Kurve aus diesen Messungen. **b** Gemittelte Kurven (durchgehende Linien) und Simulation (gestrichelte Linien) der gemessenen Vorwärts-Transmissionsfaktoren $S_{21}(f)$ von SMO (rot) und Gold (schwarz) im Frequenzbereich von 0,1 bis 20 GHz.

Für die Gold CPWs sind die Abweichungen geringer und betragen 0,05 dB von der gemittelten Kurve (schwarze Linie in Abbildung 4-48 **b**) im gesamten Messbereich, bis auf den Bereich um 12 GHz, aufgrund von Resonanzen. Dort beträgt die Abweichung 0,5 dB. Diese Abweichungen

folgen aus den Herstellungstoleranzen der CPWs und Abweichungen der Kontaktwiderstände bzw. der Resonanz für die Gold CPWs.

Um den spezifischen Widerstand bei hohen Frequenzen zu ermitteln, wurden numerisch die Verläufe der Vorwärts-Transmissionsfaktoren $S_{21}(f)$ simuliert. Zuerst wurden die CPWs der Gold Referenz anhand ihrer geometrischen Dimensionen sowie des Realteils ε' der komplexen Dielektrizitätszahl $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ von GSO simuliert [222]. Der simulierte Vorwärts-Transmissionsfaktor $S_{21}^{Au,s}(f)$, als Funktion des frequenzabhängigen spez. Widerstandes $\rho_{Au}(f)$ von Gold und des Imaginärteils der Dielektrizitätszahl ε'' von GSO, wurde mit dem experimentellen Vorwärts-Transmissionsfaktor $S_{21}^{Au}(f)$ von Gold verglichen und nach der Methode der kleinsten Quadrate angepasst. Als Ergebnis wurde $\tan \delta_{GSO} \equiv -\varepsilon''/\varepsilon' \cong 0,02$ von GSO und $\rho_{Au}(f)$ von Gold festgestellt.

In Abbildung 4-49 sind die extrahierten Werte von $\rho_{Au}(f)$ (schwarze Kreise) über die Frequenzen aufgetragen. Die Werte für $\rho_{Au}(f)$ schwanken zwischen 3,9 und 4,03 $\mu\Omega\text{cm}$ und sind damit 8 bis 12% höher als $\rho_{Au}(0)$ von 3,6 $\mu\Omega\text{cm}$ ¹⁰, welcher aus 2-Punkt Messungen bei Gleichstrom ermittelt wurde.

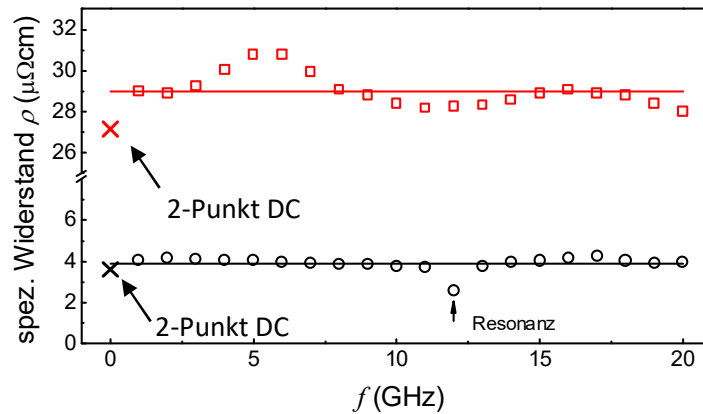


Abbildung 4-49: Extrahierter frequenzabhängiger spez. Widerstand $\rho(f)$ der SMO (rote Quadrate) und Gold (schwarze Kreise) Proben im Frequenzbereich von 0,1 bis 20 GHz.

Diese Werte sind auch in guter Übereinstimmung mit Messungen von Gold Schichten im THz Bereich mit $\rho_{Au}(f) \cong 3,2 \mu\Omega\text{cm}$ für 150 nm dicke Schichten [223]. Als nächstes wurden die SMO CPWs anhand ihrer geometrischen Dimensionen sowie $\tan \delta_{GSO} \cong 0,02$ von GSO und $\rho_{SMO}(f)$ als Fitparameter simuliert. In Abbildung 4-49 sind die so erhaltenen Werte von $\rho_{SMO}(f)$ (rote Quadrate) aufgeführt. Die Werte schwanken mit einer Abweichung von 7% in einem relativ kleinen Bereich zwischen 28 und 31 $\mu\Omega\text{cm}$ um den Mittelwert von 29 $\mu\Omega\text{cm}$, welcher 7% größer ist als $\rho_{SMO}(0)$ von 27,2 $\mu\Omega\text{cm}$, welcher aus 2-Punkt Messungen ermittelt wurde.

¹⁰ Die Werte des spez. Widerstandes aus 2-Punkt Messungen bei Gleichstrom ergeben sich aus einer Mittelung der Werte aller gemessenen Transmissionsstreifen auf den jeweiligen Proben. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen hierbei weniger als 3%.

Fehlerbetrachtung

Um die Signifikanz der Werte daher besser einschätzen zu können, wurde eine Fehlerbetrachtung durchgeführt. Der auftretende Fehler in den Hochfrequenzmessungen kann im Wesentlichen auf vier signifikante Fehlerquellen reduziert werden:

- (i) *Kalibrierung*: Aufgrund des Unterschieds der Dielektrizitätszahl von GSO als Substrat und Al_2O_3 , welches für die Kalibrierung verwendet wurde, ergibt sich ein Fehler von 0,5 dB (2%).
- (ii) *Geometrische Dimensionen*: Die Abmessungen der CPWs sind durch das verwendete Herstellungsverfahren mit einem Fehler behaftet.
- (iii) *Messfehler*: Messfehler ergeben sich unter anderem aufgrund der unbekannten Kontaktwiderstände in den durchgeführten Hochfrequenzmessungen.
- (iv) *Numerischer Fehler*: Ein systematischer Fehler von 3% ergibt sich aufgrund der numerischen Simulation.

Für die Gold CPWs wurden 5% für (ii) und 2% für (iii) erhalten, was zu einem experimentellen Gesamtfehler ((i)-(iii)) von 9% führt. Bei Miteinbeziehen des numerischen Fehlers (iv) ergibt sich ein Gesamtfehler von 12%, welcher sich mit der ermittelten maximalen Abweichung von 12% der experimentellen Daten von $\rho_{\text{Au}}(0)$ deckt. Für die SMO CPWs wurde ein Fehler von 8% für (ii) ermittelt, aufgrund der erhöhten Abweichungen in den Dimensionen. Diese folgen aus dem chemischen Ätzverfahren für die Strukturierung von SMO im Vergleich zum verwendeten „lift-off“-Prozess für die Gold Probe. Um die Kontaktwiderstände zu verringern wurde die Oberfläche kurz vor den Messungen angeätzt, um eventuelle Passivierung durch SrMoO_4 an der Oberfläche (vgl. Abschnitt 4.2.4, 4.3.1 und 4.3.2) zu vermeiden. Dadurch konnte ein vergleichbarer Fehler zu Gold von 2% für (iii) ermittelt werden. Es ergibt sich ein Gesamtfehler ((i)-(iv)) von 15%. Damit liegt die maximale Abweichung von $\rho_{\text{SMO}}(f)$ zu $\rho_{\text{SMO}}(0)$ von 14% noch innerhalb des Gesamtfehlers. Es kann davon ausgegangen werden, dass $\rho_{\text{SMO}}(f)$ mit 27-29 $\mu\Omega\text{cm}$ im gesamten untersuchten Bereich bis 20 GHz einen nahezu konstanten Verlauf ausweist.

Eine vergleichbare Auswertung der Hochfrequenzmessung wurde mit einem analytischen Ansatz durch den *TX-LINE transmission line calculator* der *AWR Corporation* unternommen. Der Ansatz basiert auf einem quasi-transversalen-elektromagnetischen (quasi-TEM) Model der Wellenausbreitung in den CPWs, in dem die elektromagnetische Welle an den inneren Kanten der CPWs konzentriert ist [224]. Da diese Methode vor allem für Metalle geeignet ist, wurde eine geringe Abweichung von 3% von $\rho_{\text{Au}}(f)$ zu $\rho_{\text{Au}}(0)$ für die Gold CPWs festgestellt. Allerdings führt der analytische Ansatz bei SMO mit $\rho_{\text{SMO}}(f) \cong 35 \mu\Omega\text{cm}$ zu einer Abweichung von über 30%. Ein Vergleich der über die Momentenmethode simulierten und normierten Stromdichten bei 10 GHz ist Abbildung 4-50 gegeben.

Die angenommene Konzentration der elektromagnetischen Welle an den inneren Kanten der CPWs ist demnach im SMO nicht stark ausgeprägt. Vielmehr entstehen stehende Wellen, welche

auch tief in das Substrat eindringen. Der hier gewählte Ansatz der Momentenmethode eignet sich daher besser für die Analyse der Leitfähigkeit von SMO bei hohen Frequenzen, da die stehenden Wellen und die Ausbreitung in das Substrat besser berücksichtigt werden, als mit dem analytischen Ansatz.

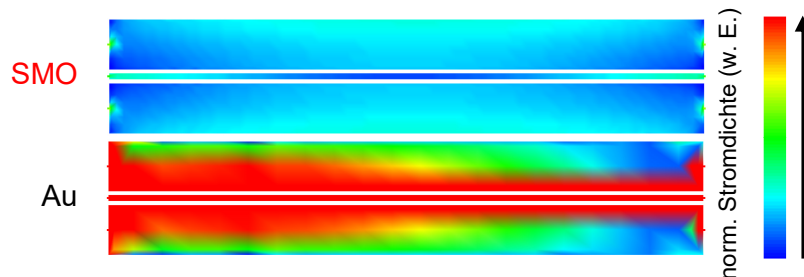


Abbildung 4-50: Normalisierte Stromdichte in SMO und Gold CPWs bei 10 GHz, erstellt über den Ansatz der Momentenmethode.

Anwendungsrelevanz

Neben der strukturellen Übereinstimmung von SMO zu anwendungsrelevanten Perowskiten wie $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, deuten der nachgewiesene konstant niedrige spez. Widerstand von $\rho_{\text{SMO}}(f) \cong 29 \mu\Omega\text{cm}$ in einem Frequenzbereich bis 20 GHz, sowie die Strukturierbarkeit durch Photolithographie und kontrollierbarem chemischem Ätzverfahren in verdünnter Kalilauge auf ein Anwendungspotenzial von SMO als Elektrodenmaterial in der Mikrowellentechnik. Dieses Potenzial konnte zu einem späteren Zeitpunkt durch die erfolgreiche Herstellung von epitaktischen BST/STO/SMO/STO/GSO Heterostrukturen (siehe 4.6) bestätigt werden.

4.4.3 Optische Eigenschaften

Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden vier Proben unter optimierten Wachstumsbedingungen für SMO Schichten auf STO/GSO Substraten (beidseitig polierte 1 mm dicke Substrate) mit 6 Lagen STO in $\text{H}_2 + \text{Ar}$ Atmosphäre hergestellt. Die Dicke wurde über die Anzahl der Pulse von 800, 1600, 3200, und 6400 Pulsen variiert. Die über Laue-Oszillationen ermittelten Dicken der Proben betrugen 15, 30, 58 und 116 nm. Alle Schichten waren phasenrein, (001) orientiert und von hoher Kristallqualität. Röntgendiffraktogramme und -reflektogramme sowie eine genauere Beschreibung der strukturellen Eigenschaften der 15, 30 und 58 nm dicken Schichten sind in Abschnitt 4.2.4 gegeben. Die Messungen der optischen Eigenschaften wurden von Karoline Hoyer im Rahmen einer Bachelorarbeit [225] durchgeführt, welche von Dr. Jörg Zimmermann mitbetreut wurde.

Messung und Auswertung optischer Spektren einkristalliner SMO Schichten

Die Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 280 nm bis 850 nm sind in Abbildung 4-51 **a-c** als Auftragung des Transmissionsgrades T , Reflexionsgrades R und zur Absorption proportionaler $F(R)$, aus Messung der diffusen

Reflexion, wiedergeben. Zudem sind Simulationen der Transmission, Reflexion und Absorption aus Berechnungen mittels LDA zum Vergleich aufgeführt.

Hier sei angemerkt, dass aus den Berechnungen der lineare Absorptionskoeffizient α bestimmt wird, welcher bei Vernachlässigung der Reflexion in eine der Absorption proportionale Größe umgerechnet werden kann. Fotos der vier Proben bei nahezu senkrechter Aufsicht (T) und unter einem geringen Winkel (R) sind in Abbildung 4-51 **d** zu sehen. Der Beitrag der Substrate wurde in den gezeigten Transmissionsspektren abgezogen.

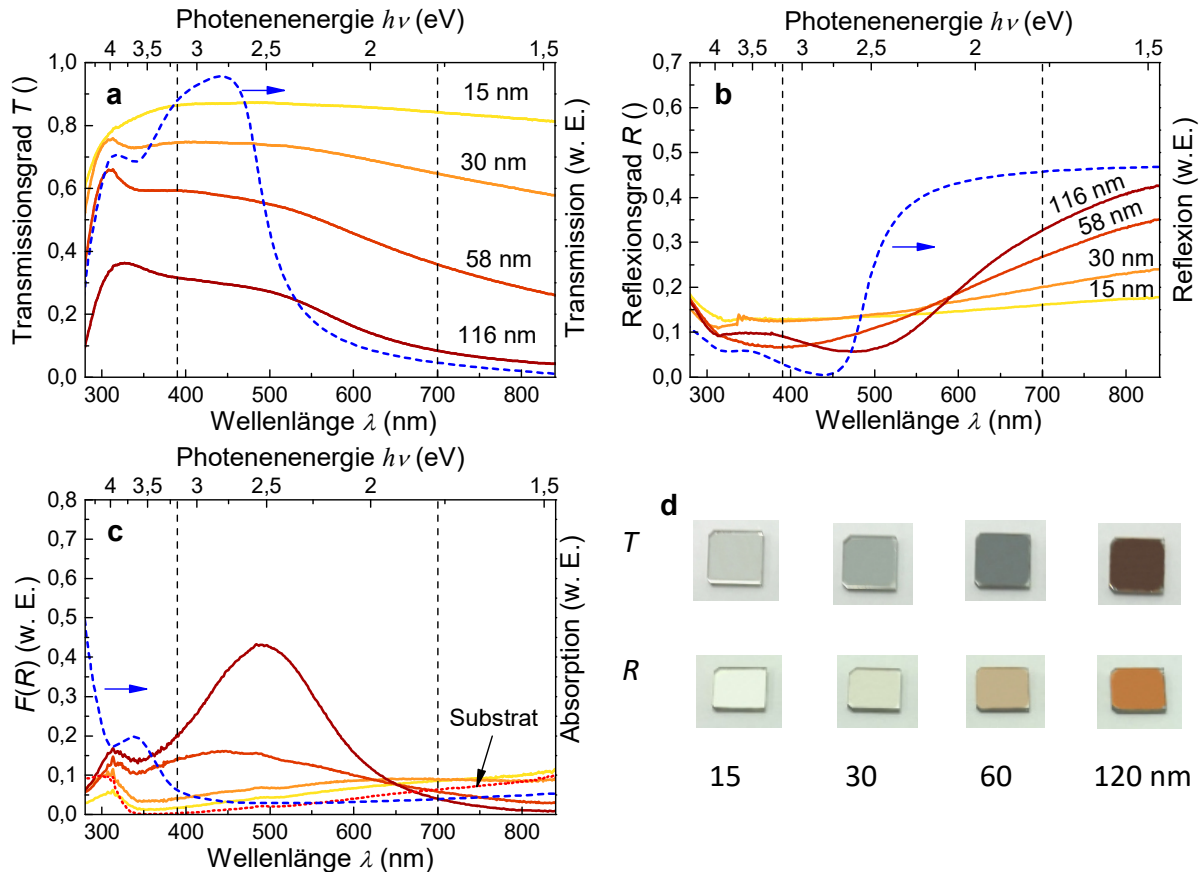


Abbildung 4-51: **a** Transmissions-, **b** Reflexions- und **c** Absorptionsspektren (aus Messungen der diffusen Reflexion, $F(R)$) für 15 (gelb), 30 (orange), 58 (rot) und 116 nm (weinrot) dicke SMO Schichten auf STO/GSO Substraten im Wellenlängenbereich zwischen 280 nm und 850 nm (1,48 bis 4,43 eV). Der Beitrag der Substrate wurde in den Transmissionsspektren in **a** abgezogen. In **c** ist zusätzlich das Absorptionsspektrum eines STO/GSO Substrates (rot gepunktete Linie) aufgetragen. Die blauen gestrichelten Linien in **a** - **c** sind die mittels LDA berechneten Spektren der Transmission, Reflexion und Absorption in willkürlichen Einheiten. **d** Fotos der Proben bei nahezu senkrechter Aufsicht (Transmission **T**) und unter einem geringen Winkel (Reflexion **R**).

Unterhalb von 280 nm zeigt das GSO Substrat starke Absorption des Lichtes aufgrund von Intrabandübergängen über die optische Bandlücke [226,227]. Der Transmissionsgrad der 15 nm dicken SMO Schicht beträgt über 80% im Wellenlängenbereich von 320 bis 850 nm bei

maximaler Transmission von 87% im Bereich zwischen 400 und 500 nm. Ein lokales Minimum der Transmission um 310-320 nm ergibt sich für die über 15 nm dicken Schichten.

Die Dickenabhängigkeit der Transmission im Wellenlängenbereich von 280 nm bis 800 nm ist in guter Übereinstimmung mit den Lambert-Beer'schen Gesetz, gegeben durch Gleichung (4.4-1), beim Vergleich der 4 Proben.

$$T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (4.4-1)$$

Aus Transmissionsgrad T und der Dicke d lässt sich demnach der lineare Absorptionskoeffizient α bestimmen (siehe Abbildung 4-52 a). Dies ist zulässig, da nur ein geringer Anteil an Streuung bei den Schichten vorliegt. Die resultierenden $\alpha(\lambda)$ liegen zwischen $0,8 \cdot 10^5$ und $2,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und sind in Abbildung 4-52 b wiedergegeben. Die Abweichung von $\alpha(\lambda)$ beträgt bis zu 30 % im betrachteten Bereich und weniger als 15% im Bereich von 350 bis 600 nm. Für polykristalline nichtstöchiometrische Schichten wurde ein geringerer Absorptionskoeffizient α von $3 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt [27].

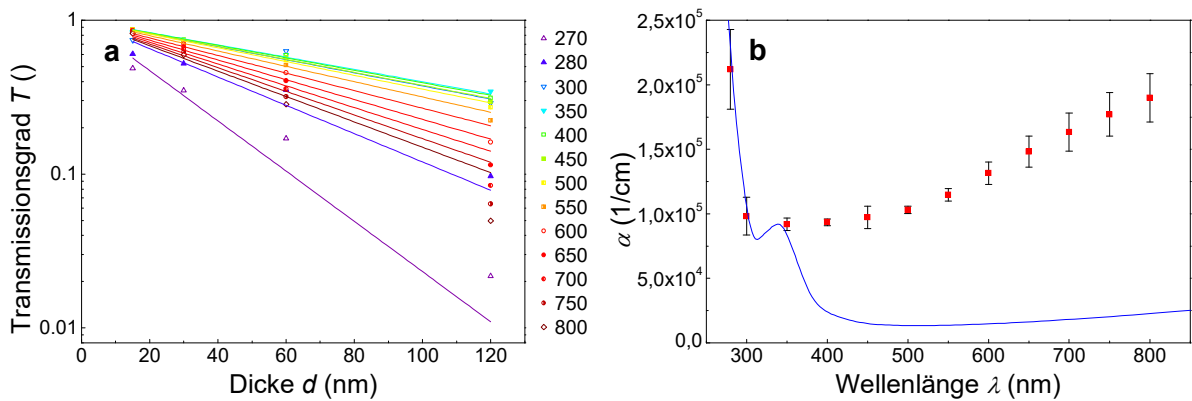


Abbildung 4-52: **a** Anpassung der Dickenabhängigkeit der Transmission nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz. **b** Extrahierter (rote Vierecke) und mittels LDA simulierter (blaue Linie) linearer Absorptionskoeffizient α im Wellenlängenbereich von 280 bis 850 nm. Die angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung aus der Anpassung.

Ein Vergleich mit dem mittels LDA berechneten linearen Absorptionskoeffizienten zeigt gute Übereinstimmung im nahen UV-Bereich, aber um eine Größenordnung höhere Werte im sichtbaren und IR-Bereich. Diese Erhöhung kann auf Reflexion bei experimentellen Transmissionsmessungen zurückgeführt werden, da reale Oberflächen nicht ideal glatt sind und immer auch einen Anteil an diffuser Reflexion aufweisen.

Hier sei angemerkt, dass die steile Erhöhung der Absorption bei 280 nm keine Folge der Absorption im GSO Substrat, sondern eine intrinsische Eigenschaft des SMO ist, wie auch die Simulation bestätigt. Schichten auf Substraten mit wesentlich größeren optischen Bandlücken, wie Al_2O_3 , zeigen denselben Verlauf (siehe Abschnitt 4.5.2).

Der Reflexionsgrad R der 15 nm dicken SMO Schicht liegt im sichtbaren Wellenlängenbereich bei 15 % und ist nahezu konstant mit einer leichten Erhöhung zu größeren Wellenlängen hin

(Abbildung 4-51 **b**). Der Verlauf von R der 30 nm dicken Schicht ist im nahen UV-Bereich vergleichbar mit der 15 nm dicken Schicht und steigt bei Wellenlängen über 500 nm an, auf $\approx 25\%$ bei 850 nm. Die Reflexionsspektren der 58 und 116 nm dicken SMO Proben zeigen einen vergleichbaren Verlauf im Wellenlängenbereich unterhalb 320 nm. Zwischen 320 und 500 nm ist R ca. 5-10 % geringer und steigt bei größeren Wellenlängen aufgrund der Plasmakante. Die Plasmafrequenz von $\hbar\omega_p \approx 2,1$ eV wurde aus dem Wendepunkt bei ca. 600 nm bestimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit $\hbar\omega_p \approx 2,0$ eV aus Messungen der diffusen Reflexion von stöchiometrischen polykristallinen Proben [26] und etwas höher als $\hbar\omega_p = 1,65$ eV aus ellipsometrischen Messungen an polykristallinen $\text{Sr}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_3$ Schichten [27]. Eine deutlich erhöhte Plasmafrequenz von $\hbar\omega_p \approx 2,6$ eV wurde aus dem simulierten Reflexionsspektrum ermittelt. Dennoch ist der grundsätzliche Verlauf der Simulation vergleichbar mit den Messungen.

In den Absorptionsspektren (Abbildung 4-51 **c**) ist ein lokales Maximum bei 330 nm zu erkennen, welches sich aufgrund des Substrates ergibt. Die Absorptionsspektren der 15 und 30 nm dicken SMO Schichten zeigen einen zum Substrat vergleichbaren Verlauf. Die 58 und 116 nm dicken Schichten hingegen weisen ein Absorptionsmaximum bei 450 bis 500 nm ($2,5 - 3$ eV) auf. Dies ist vergleichbar mit einem Absorptionsmaximum bei 500 nm, ermittelt aus Messungen der diffusen Reflexion an polykristallinen Proben [228]. Die Absorption kann auf einen Interbandübergang vom Mo $4d$ t_{2g} Band zum Mo $4d$ e_g Band zurückgeführt werden und ist im Einklang mit IPES Messungen [26] und den Berechnungen der Bandstruktur [105].

Optische Bandlücke

Im Vergleich zeigen $A = 1 - T - R$ (aus Gleichung (3.9-2)) und $F(R)$ der 58 und 116 nm dicken SMO Schichten in Abbildung 4-53 **a**, bis auf den Bereich unter 350 nm, denselben Verlauf.

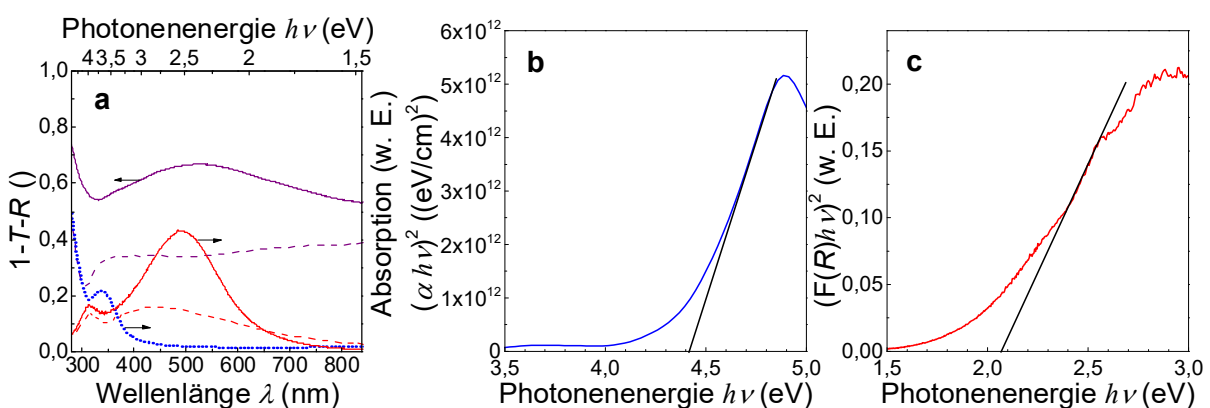


Abbildung 4-53: **a** Vergleich der ermittelten Absorption der 58 nm (gestrichelt) 116 nm (durchgezogen) dicken SMO Schichten aus T und R Messungen (lila) und Messung der diffusen Reflexion (rot) sowie der simulierten Absorption (blau). Tauc-Plots zur Bestimmung der optischen Bandlücke aus **b** der simulierten linearen Absorption und **c** $F(R)$ aus Messung der diffusen Reflexion.

Dies weist auf einen relativ geringen Beitrag der Streuung im Vergleich zu Transmission, Reflexion und Absorption. Die Simulation zeigt im Gegensatz dazu nahezu keine Absorption in diesem Bereich. Des Weiteren wurde die optische Bandlücke von SMO sowohl aus der berechneten linearen Absorption α als auch aus $F(R)$ nach der Tauc-Extrapolationsmethode ermittelt [229] (siehe Abbildung 4-53 **b** & **c**). Die ermittelten Bandlücken betragen $E_{G,opt.}^{sim} \approx 4,4$ eV für die Berechnung und $E_{G,opt.}^{exp} \approx 2,07$ eV aus den experimentellen Daten. Der experimentelle Wert ist in guter Übereinstimmung mit $E_{G,opt.}^{exp} \approx 2,1$ eV für polykristalline Proben aus Ref. [228], und kann auf Interbandübergänge von Mo 4d t_{2g} zu e_g zurückgeführt werden. Die aus der Berechnung bestimmte Bandlücke folgt aus Interbandübergängen vom O 2p Band zum Mo 4d t_{2g} Band, wie aus der Bandstruktur hervorgeht [105].

Die Interbandübergänge sind besonders stark ausgeprägt und führen zu der Absorption bei Wellenlängen unter 300 nm. Obwohl qualitativ die Verläufe der optischen Kenngrößen durch die LDA Berechnung gut wiedergegeben werden, liefert das Modell bei konkreten Größen und der Abschätzung der Mo 4d t_{2g} zu e_g Interbandübergänge keine gute Übereinstimmung. Eine sehr niedrige Elektron-Elektron-Wechselwirkung wurde für die Berechnungen zugrunde gelegt, welche insofern gerechtfertigt ist, da qualitative Aussagen durchaus übereinstimmen. Die geringe vorhandene Elektronen-Korrelation scheint, aufgrund der Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften, größer zu sein als zunächst angenommen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Tieftemperaturabhängigkeit des spez. Widerstandes, welche ebenso einen signifikanten Anteil der Elektronen-Korrelation an den Transporteigenschaften aufweist.

Farbgebung

Die Farbgebung der SMO Schichten kann aus Absorption und Reflexion abgeleitet werden. Die zunehmend orange-rötliche Farbe mit zunehmender Schichtdicke bei seitlicher Betrachtung folgt demnach vorwiegend aus der Reflexion im roten Spektralbereich (für dicke Schichten ergibt sich ein tiefroter Farbton). Die eher gräuliche Farbe der dünnen Schichten folgt aus nahezu konstanter Absorption im gesamten sichtbaren Bereich. Für dicke Schichten ergibt sich ein bräunlich-rötlicher Farbton aus der erhöhten Absorption im blauen und vor allem grünen Spektralbereich (siehe Abbildung 4-51 **d**).

Anwendungseignung

Um die Anwendungsrelevanz von SMO als optisch transparentes Elektrodenmaterial zu beurteilen, sind in Tabelle 4-10 der spezifische Widerstand ρ , die Dicke d , der Schichtwiderstand ρ_{\square} und der Transmissionsgrad T bei 550 nm (sichtbarer Bereich) und 300 nm (naher UV-Bereich) der SMO Schichten (SMO), der Abschätzung zu SMO (SMO est.), $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$ (ITO), Gold (Au), SrVO_3 (SVO) und CaVO_3 (CVO) gelistet. Die maximale Lichtempfindlichkeit des Auges tritt bei einer Wellenlänge von ≈ 550 nm auf, weswegen es üblicherweise für Vergleichszwecke verwendet wird.

Tabelle 4-10: Auflistung von spezifischem Widerstand ρ , Dicke d , Schichtwiderstand ρ_{\square} und Transmissionsgrad T bei 550 nm und 300 nm von SMO Schichten (SMO), der Abschätzung zu SMO (SMO est.), $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$ (ITO), Gold (Au), SrVO_3 (SVO) und CaVO_3 (CVO).

	ρ $\mu\Omega\text{cm}$	d nm	ρ_{\square} Ω/\square	T (300 nm)	T (550 nm)
SMO	35	15	23,3	0,80	0,87
SMO	31	30	10,3	0,77	0,72
SMO	27	58	4,7	0,67	0,51
SMO est. [27]	115	100	11	-	0,6-0,65
ITO [230]	144	100	14,4	0,71	0,94
ITO [230]	144	300	4,8	0,45	0,93
Au [231]	2,9	2	14,5	0,05	0,34
Au [231]	2,9	10	2,9	0,03	0,18
SVO [24]	27	45	6	<0,50	0,78
CVO [24]	38	38	10	<0,50	0,79

Die 30 nm dicke SMO Schicht weist ein T bei 550 nm von 0,72 auf, bei einem Schichtwiderstand von $\rho_{\square} = 10,3 \Omega/\square$. Es übertrifft damit die Abschätzung von T bei 550 nm von 0,6-0,65 bei $\rho_{\square} = 11 \Omega/\square$. Das klassische transparente Elektrodenmaterial ITO zeigt im sichtbaren Spektralbereich weiterhin die höchste Transparenz von $T > 0,9$ bei sehr niedrigen Schichtwiderständen von $\rho < 10 \Omega/\square$ [230]. Vor Kurzem konnte gezeigt werden, dass auch CVO und SVO Perowskite, welche dem SMO sehr ähnlich sind, im sichtbaren Bereich eine Transparenz von $\approx 0,8$ bei sehr niedrigen Schichtwiderständen $R_s < 10 \Omega/\square$ erreichen können [24]. Während die Transparenz von ITO, SVO und CVO um 30-40% im nahen UV Bereich abnimmt, zeigt das SMO eine erhöhte Transparenz um rund 30% bei Schichtwiderständen von $5 \Omega/\square$. Klassische Metalle wie Gold zeigen im Vergleich wesentlich geringere Transparenz bei vergleichbaren Schichtwiderständen R_s .

Obwohl SMO im sichtbaren Spektralbereich weniger Potenzial aufweist, so zeigt es im nahen UV Bereich über 40% höhere Transparenz als ITO oder transparente leitfähige Perowskite wie SVO und CVO. Basierend auf den Resultaten könnte SMO durchaus im nahen UV-Bereich als transparentes Elektrodenmaterial Anwendung finden.

4.5 Wachstum und Eigenschaften von SrMoO_3 Schichten auf MgO- und Al_2O_3 -Substraten

Neben dem epitaktischen Wachstum von SMO auf GSO Substraten (bzw. STO/GSO) wurden auch MgO und Al_2O_3 als Substrate verwendet, welche geringere strukturelle Kompatibilität zu SMO und höhere optische Bandlücken aufweisen. Im Folgenden werden die strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften im Vergleich zu den optimierten SMO Schichten auf STO/GSO diskutiert.

4.5.1 Wachstum und Mikrostruktur von SrMoO_3 auf MgO , Al_2O_3 und GdScO_3 Substraten

Für das Wachstum der SMO Schichten auf MgO (001) und r-cut Al_2O_3 (1112) wurden dieselben Parameter gewählt wie für das optimierte Wachstum auf STO/GSO . Die Temperatur wurde auf 650°C eingestellt, bei einem Druck von 50 mTorr in H_2+Ar Atmosphäre und einem Gasfluss von $\eta = 7$ sccm. Die hier betrachteten Schichten wurden alle bei einer Energiedichte von $E_D = 1,5 \text{ J/cm}^2$ und einer Frequenz von $f = 4 \text{ Hz}$ über 3200 oder 12800 Pulse abgeschieden.

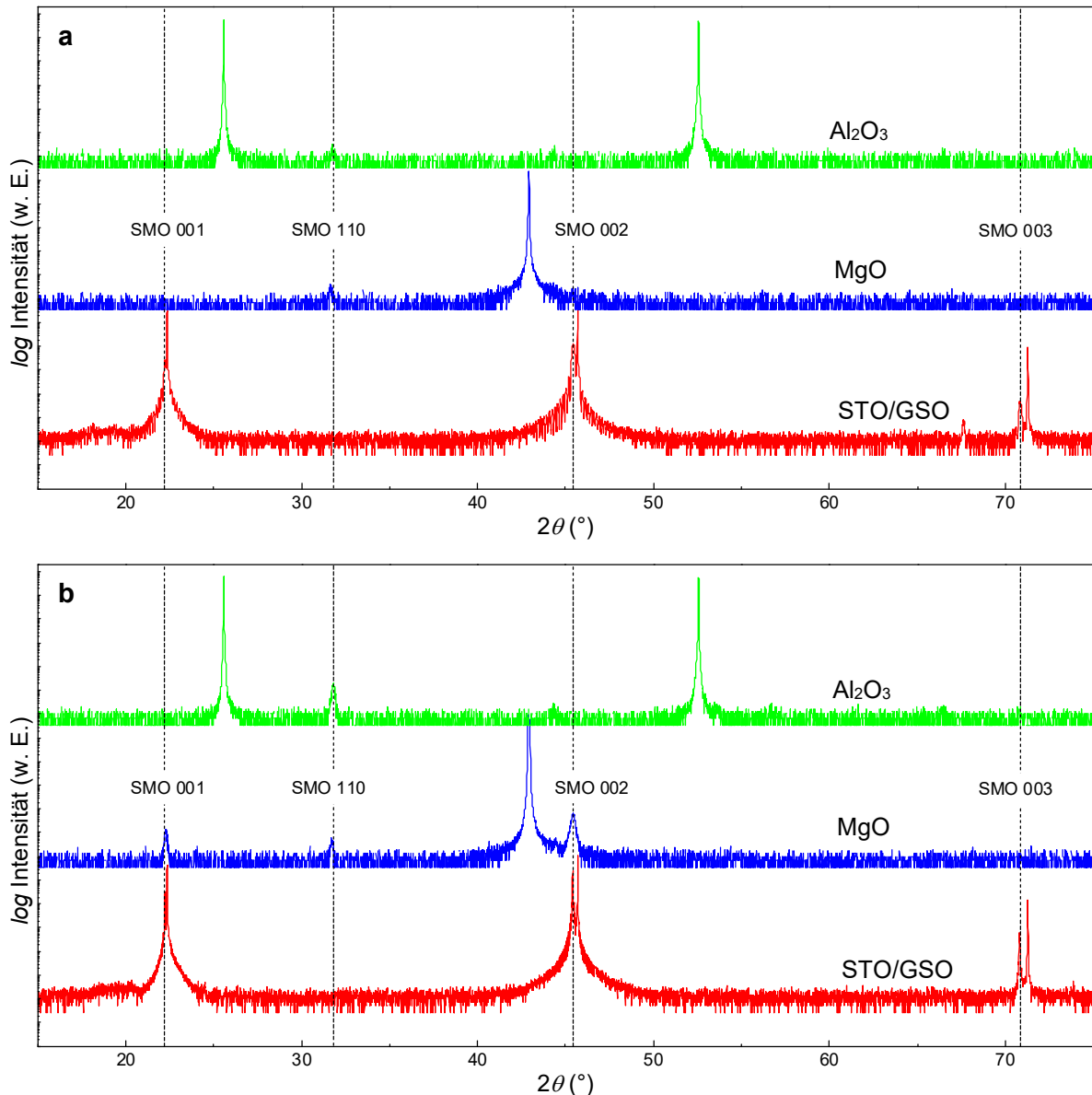


Abbildung 4-54: Röntgendiffraktogramme von **a** 60 nm dicken und **b** 240 nm dicken SMO Schichten unter optimierten Bedingungen in H_2+Ar Atmosphäre auf STO/GSO , MgO und Al_2O_3 Substraten.

Da alle Schichten unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, kann eine vergleichbare Dicke der Schichten bei gleicher Pulsanzahl angenommen werden. Die genaue Schichtdicke von SMO konnte auf STO/GSO Substraten zu 58 nm für 3200 Pulse und 234 nm 12800 Pulse

bestimmt werden. Im Folgenden werden zur vereinfachten Unterscheidung alle über 3200 (bzw. 12800) Pulse abgeschiedenen Schichten als Schichten von 60 nm (bzw. 240 nm) Dicke bezeichnet. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4-54 wiedergegeben. Alle Schichten auf MgO und Al₂O₃ zeigen im Gegensatz zum Wachstum auf STO/GSO einen Reflex bei $2\theta = 31,8^\circ$ welcher als SMO 110 Reflex indiziert werden kann. Dieser Reflex ist im Pulverdiffraktogramm der intensivitätsstärkste Reflex und ist für polykristalline Schichten als erstes zu erwarten. Die 60 nm dicken Schichten auf MgO und Al₂O₃ weisen sonst keine weiteren klaren Reflexe auf. Die 240 nm dicke Schicht auf MgO zeigt die höchste Intensität für den SMO 002 Reflex bei $2\theta = 45,35^\circ$. Dies deutet auf eine texturierte Schicht mit der epitaktischen Beziehung $(001)_{\text{SMO}} \parallel (001)_{\text{MgO}}$ hin. Die 240 nm dicke Schicht auf Al₂O₃ weist keine weiteren erkennbaren Reflexe außer dem SMO 110 auf, was auf eine polykristalline Mikrostruktur der Schicht deutet. Eine epitaktische Beziehung der SMO Schicht zum r-cut Al₂O₃ Substrat konnte somit nicht festgestellt werden. Hier sollte angemerkt werden, dass prinzipiell eine (110)-Orientierung der SMO Schicht auf r-cut Al₂O₃ denkbar ist, was aufgrund mangelnder Reflexintensität bei weiteren XRD-Messungen (ϕ -scan und GI-XRD) nicht eindeutig verifiziert werden konnte. Die geringe Intensität könnte ebenfalls ein Hinweis auf eventuelle amorphe Anteile in der Schicht sein, was allerdings aufgrund der im folgenden Abschnitt diskutierten elektrischen und optischen Eigenschaften ausgeschlossen wird.

Zusammenfassend sind alle hier aufgeführten SMO Schichten phasenrein, wobei durch die Wahl des Substrates die Mikrostruktur von epitaktisch und einkristallin für STO/GSO über texturiert für MgO bis hin zu polykristallin für r-cut Al₂O₃ einstellbar ist. Des Weiteren wurde die Mikrostruktur anhand von AFM Messungen der 240 nm dicken Schichten untersucht. Diese sind in Abbildung 4-55 dargestellt.

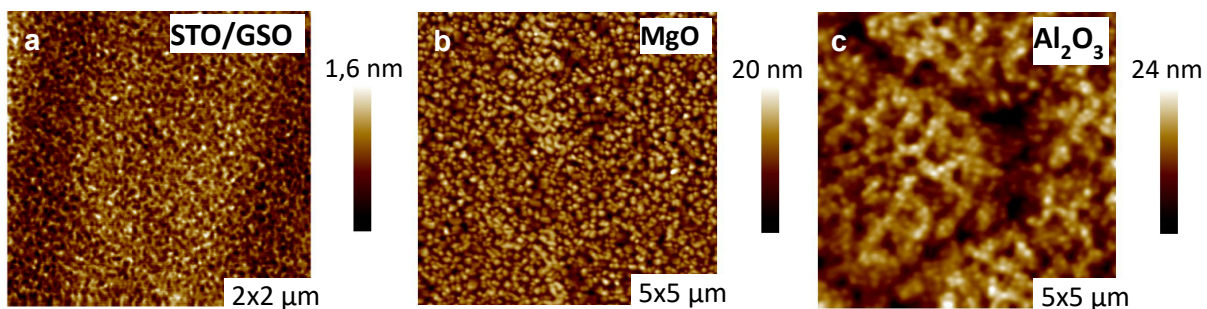


Abbildung 4-55: AFM Bilder der 240 nm dicken SMO Schichten auf **a** STO/GSO, **b** MgO und **c** Al₂O₃ Substraten.

Die mittlere quadratische Rauheit der SMO Schichten beträgt $R_q = 0,2 \pm 0,02$ nm auf STO/GSO, $R_q = 3,0 \pm 0,3$ nm auf MgO und $R_q = 3,8 \pm 0,4$ nm auf r-cut Al₂O₃. Obwohl die Schicht auf STO/GSO sehr glatt ist, sind aufgrund der Oberflächenoxidation keine Stufen der Höhe einer Einheitszelle erkennbar, wie bereits in den Abschnitten 4.2.4, 4.3.1 und 4.3.2 diskutiert. Die SMO Schicht auf MgO zeigt ebenfalls eine homogene Oberfläche. Die Kristallite sind in lateraler Richtung 100-200 nm groß, bei einer maximalen Höhe von rund 20 nm. Dies könnte auf eine kolumnare Mikrostruktur der SMO Schicht hinweisen. Da die Schicht in derselben

Größenordnung ist wie die Breite der Kristallite, kann von isotropem Kristallitwachstum ausgegangen werden. Die AFM Aufnahme der SMO Schicht auf r-cut Al_2O_3 zeigt Strukturen von 2-3 μm Größe mit weiteren kleineren Kristalliten von vergleichbarer Größe zu den Kristalliten von SMO auf MgO. Solche Überstrukturen finden sich häufig in polykristallinen Schichten.

Tabelle 4-11: Auflistung relevanter Substrateigenschaften sowie der mittleren quadratischen Rauheit R_q der 240 nm dicken SMO Schichten.

Substrat	Sub. Orient.	Δ_m %	Mikrostruktur	R_q nm
STO/GSO	(110)	0,22	epitaktisch	$0,2 \pm 0,02$
MgO	(001)	5,9	texturiert	$3,0 \pm 0,3$
Al_2O_3	(1112)	>10	polykristallin	$3,8 \pm 0,3$

Eine Zusammenfassung relevanter Substrat- und Schichteigenschaften der 240 nm dicken SMO Schichten sind in Tabelle 4-11 zusammengetragen. Die sich ausbildende Mikrostruktur und damit zusammenhängende Aufrauung kann auf die Gitterfehlpassung Δ_m zurückgeführt werden. Obwohl manche Materialien unabhängig vom Substrat eine Vorzugsrichtung des Wachstums aufweisen, zeigt SMO eine Abhängigkeit von der Gitterfehlpassung.

4.5.2 Vergleich optischer und elektrischer Eigenschaften von SrMoO_3 auf MgO, Al_2O_3 und GdScO₃ Substraten

In Abbildung 4-56 **a** sind die Transmissionsspektren der 60 und 240 nm dicken SMO Schichten auf STO/GSO, MgO und Al_2O_3 Substraten aufgeführt.

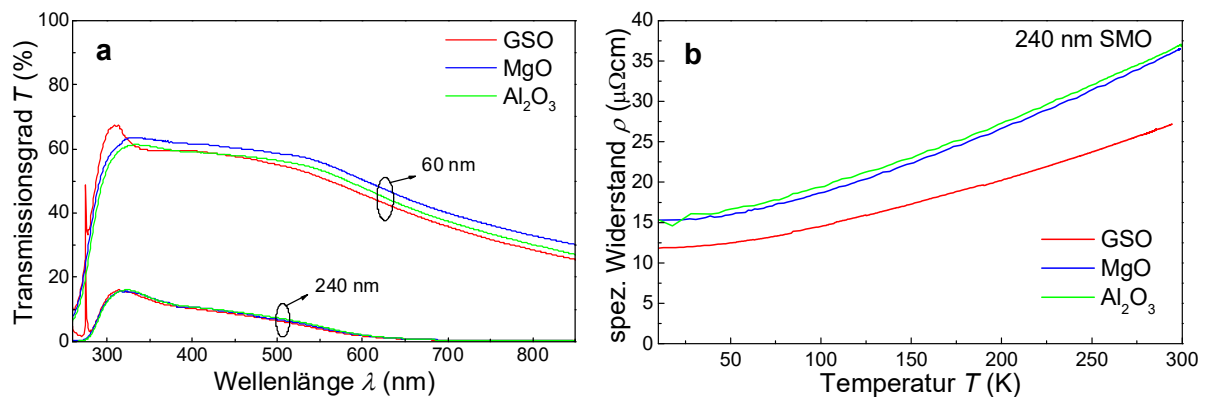


Abbildung 4-56: **a** Transmissionsspektren der 60 und 240 nm dicken SMO Schichten und **b** Temperaturabhängiger spez. Widerstand ρ der 240 nm dicken SMO Schichten auf STO/GSO, MgO und Al_2O_3 Substraten.

Das lokale Transmissionsmaximum bei 275 nm für die SMO Schichten auf STO/GSO ist ein Substratartefakt. SMO Schichten vergleichbarer Dicke zeigen demnach einen vergleichbaren Verlauf der Transmission im gesamten Spektralbereich von 250 nm bis 850 nm, unabhängig von der Mikrostruktur der jeweiligen Schicht. Für die 60 nm dicken Schichten beträgt die maximale Abweichung weniger als 10% des Transmissionsgrades, abgesehen vom lokalen

Maximum bei ca. 315 nm der SMO Schicht auf STO/GSO. Der Ursprung dieses Transmissionsmaximums ist nicht eindeutig geklärt. Es könnte ein Substratartefakt sein. Da es allerdings in guter Übereinstimmung mit der LDA Simulation liegt (siehe Abschnitt 4.4.3), ist vermutlich die hohe Kristallqualität der Schicht ausschlaggebend. Die 60 nm dicke Schicht auf MgO weist die größte Abweichung auf, sowie eine um 5-8% erhöhte Transmission, im Vergleich zu den anderen Schichten. Der temperaturabhängige spez. Widerstand der 240 nm dicken SMO Schichten ist in Abbildung 4-56 **b** wiedergegeben. Die spez. Widerstände bei Raumtemperatur betragen $\rho(300)=27\pm1\ \mu\Omega\text{cm}$ für SMO auf STO/GSO, $\rho(300)=36\pm1\ \mu\Omega\text{cm}$ für SMO auf MgO und $\rho(300)=37\pm1\ \mu\Omega\text{cm}$ für SMO auf Al_2O_3 . Der spezifische Widerstand ist demnach um $\approx 30\text{-}40\%$ erhöht für texturierte bzw. polykristalline Schichten. Anders als bei den meisten keramischen leitfähigen Materialien ist die Leitfähigkeit nur wenig von der Mikrostruktur abhängig. Aufgrund der hohen Elektronendichte von $N = 3\cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$ in SMO können Defekte wie Korngrenzen stark abgeschirmt werden, was einen geringen Defekteinfluss zur Folge hat [232,233]. Daraus folgt zudem, dass die Leitfähigkeit vorwiegend von der Stöchiometrie der Schicht, bzw. der Mo Valenz und der damit verbundenen Elektronendichte abhängt.

Epitaktische Beziehung von SMO zu MgO

Eine auf den hier erarbeiteten Ergebnissen aufbauende und weiterführende Studie des Wachstums von SMO auf MgO wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit von Alexander Janisek unternommen [41].

Zusammenfassend kann erwähnt werden, dass unter optimierten Bedingungen auch epitaktisches Wachstum auf MgO mit der Relation $(001)[100]_{\text{SMO}} \parallel (001)[100]_{\text{MgO}}$ möglich ist. Der spez. Widerstand der optimierten SMO Schichten auf MgO betrug $\rho(300)=32\pm1\ \mu\Omega\text{cm}$ bei einer mittleren quadratischen Rauheit von $R_q = 10,5\pm1\ \text{nm}$ für eine 136 nm dicke SMO Schicht.

Anwendungseignung

Diese Ergebnisse zeigen ein hohes praktisches Potenzial für die Anwendung von SMO in optischen Komponenten. Da polykristalline Schichten vergleichbare elektrische und optische Eigenschaften aufweisen, können prinzipiell auch großflächige amorphe Substrate wie z.B. Glas beschichtet werden, solange eine geringe Rauheit erreicht wird. Eine Einschränkung ergibt sich jedoch aus der Oxidation der SMO Oberfläche an der Atmosphäre. Daher könnten Anwendungen in Frage kommen in denen keine SMO Oberflächen frei liegen.

4.6 SMO-basierte Heterostrukturen für die Varaktoranwendung

Eines wesentlichen Ziel dieser Arbeit bestand in der Realisierung und Optimierung von epitaktischen BST/SMO Heterostrukturen für die Anwendung als Varaktor. Diese entwickelten sich aus der im Vorfeld beschriebenen Optimierung des Wachstums von SMO (Unterkapitel 4.2), den Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von BST auf SMO sowie des Oxidationsverhaltens von SMO (Abschnitt 4.3.2) und der Barrierenausbildung an der

Grenzfläche zu STO (Abschnitt 4.3.3). Durch weitere Optimierung des BST Wachstums¹¹, unter den gegebenen Randbedingungen $P = 1$ mTorr und $T = 630^\circ\text{C}$ (um die SMO Oberfläche nicht zu oxidieren), konnten Heterostrukturen in der Form BST/STO/SMO/STO/GSO hergestellt werden. Diese wurden mittels Fotolithografie, Abscheidung von Pt- und Au-Schichten mittels Kathodenzerstäubung und dem „lift-off“-Verfahren zu Varaktoren strukturiert und anschließend unter Wechselstrom im Frequenzbereich von üblicherweise 0,1 bis 10 GHz charakterisiert. Eine voroptimierte BST/STO/SMO/STO/GSO Heterostruktur (im Folgenden bezeichnet als BST/SMO-Varaktor) wurde mit BST4 hergestellt, welches geringere dielektrische Verluste aber auch geringere Abstimmbarkeiten¹² im Vergleich zu BST6 aufweist.

Um hier eine Überschneidung mit den Untersuchungen der BST/SMO-Varaktorperformanz durch Dipl.-Ing. A. Mani und M. Sc. M. Nikfalazar zu vermeiden, werden im Kontext dieser Arbeit nur die strukturellen Charakterisierungen des BST/SMO-Varaktors und der auftretenden Grenzflächen näher erläutert und diskutiert. Die Eckdaten erreichter Performanzen des BST/SMO-Varaktors werden, der Vollständigkeit halber, in der Zusammenfassung in Kapitel 5, angeführt und teilweise diskutiert. Detaillierte Ausführungen zur Herstellung und Messung von BST/SMO-Varaktorstrukturen sowie zur Analyse der Messdaten können in der Dissertation von A. Mani gefunden werden.

4.6.1 Wachstum und Kristallstruktur

Das SMO Wachstum in der BST4/STO/SMO/STO/GSO Heterostruktur wurde unter UVH Atmosphäre durchgeführt. Eine Auflistung relevanter Prozessparameter sowie der Dicke d , Gitterkonstante c und Gitterfehlانpassung Δ_m ist in Tabelle 4-12 gegeben. Eine auf Röntgenbeugung basierte Kristallstrukturanalyse wurde mittels 2θ - θ -Messungen, Rockingkurven und RSM durchgeführt. Die erhaltenen Messdaten sind in Abbildung 4-57 dargestellt.

Im Röntgendiffraktogramm ergeben sich Laue-Oszillationen sowohl für den SMO 002 als auch für den BST4 002 Reflex. Die daraus ermittelten Schichtdicken sind $t_{\text{SMO}} = 326 \pm 4$ nm, $t_{\text{BST}} = 82 \pm 1$ nm. Die Rockingkurven zeigen scharfe Bragg-Reflexe am Auflösungslimit der verwendeten Messoptiken. Zudem ist für BST4 ein diffuser Untergrund zu erkennen. Dieser deutet auf eine leicht erhöhte Defektkonzentration hin. Die Abbildung des reziproken Raumes zeigt eine Anpassung aller Lagen in der Schichtebene an die Gitterkonstante von GSO $a_{\text{GSO}} = 3,966 \text{ \AA}$. Aus dem RHEED Beugungsbild lässt sich eine stufige Oberfläche mit leichter Aufrauung ableiten.

¹¹ Erste Optimierungen von BST Schichten wurden in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. A. Mani durchgeführt.

¹² Variation der Dielektrizitätszahl ϵ in Abhängigkeit eines angelegten elektrischen Feldes.

Tabelle 4-12: Auflistung relevanter Wachstumsparameter und struktureller Eigenschaften des optimierten BST/SMO-Varaktors. Die aufgeführten Parameter sind: Temperatur T , Gasatmosphäre, Druck P , Gasfluss η , Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz f , Energiedichte E_D , Dicke d (aus HAADF-STEM), Gitterkonstante entlang der Wachstumsrichtung c , und Gitterfehlانpassung Δ_m . Die Indizes bei STO stehen für o für oben bzw. u für unten.

Lage	Material	T °C	Gas	P mTorr	η sccm	Pulse	f Hz	E_D J/cm ²	d nm	c Å	Δ_m %
1	BST4	630	O ₂	1	1	5000	4	0,8	82 ± 1	3,95	0,8
2	STO _o	650	-	10 ⁻⁵	-	200	2	0,5	4 ± 0,4	-	1,6
3	SMO	650	-	10 ⁻⁵	-	20000	5	1	325 ± 2	4,01	0,2
4	STO _u	650	-	10 ⁻⁵	-	100	2	0,5	2 ± 0,4	-	1,6

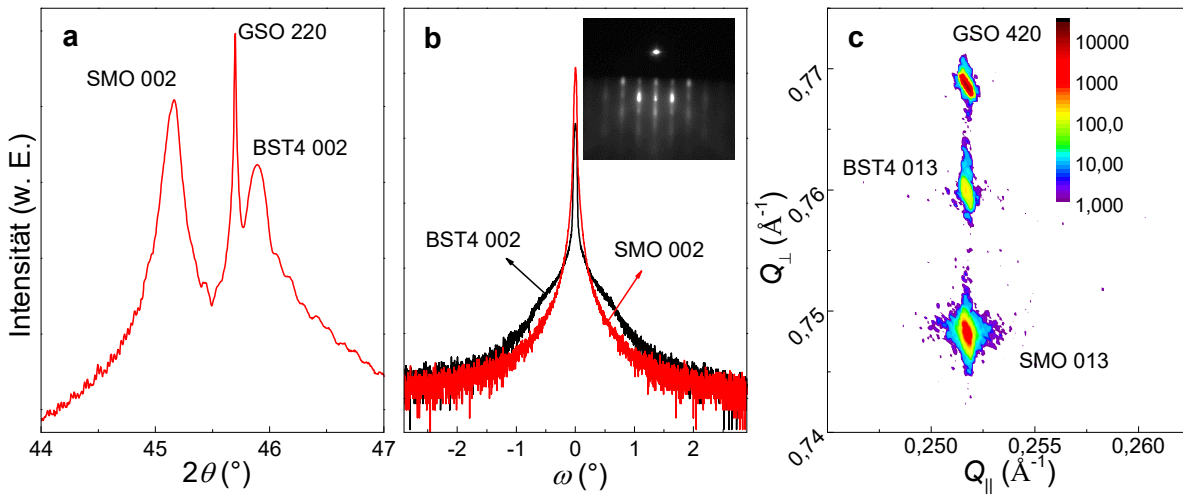


Abbildung 4-57: **a** Röntgendiffraktogramm um den GSO 220 Reflex, **b** Rockingkurven um die SMO 002 und BST4 002 Reflexe und **c** RSM um den GSO 420 Reflex einer optimierten BST4/STO/SMO/STO/GSO Heterostruktur. Der Einschub in **b** zeigt das RHEED Beugungsbild in [100] Richtung der BST4 Oberfläche nach vollendeter Abscheidung.

4.6.2 Grenzflächen

Des Weiteren wurden rastertransmissionselektronenmikroskopische Messungen an der Probe durchgeführt. Eine STEM-EELS Elementübersicht sowie HAADF-STEM Bilder sind in Abbildung 4-58 aufgeführt. Sowohl STEM-EELS als auch HAADF-STEM zeigen homogene Schichten ohne sichtbare Durchmischung der Elemente. Die aus der Übersicht ermittelten Schichtdicken stimmen mit den ermittelten Werten aus den Laue-Oszillationen im Röntgendiffraktogramm überein. Die Schichtdicken für die Pt und Au Schichten betragen $t_{Au} = 183 \pm 2$ nm und $t_{Pt} = 23 \pm 1$ nm. Anhand der hochauflösenden HAADF-STEM Bilder lassen sich scharfe Grenzflächen erkennen.

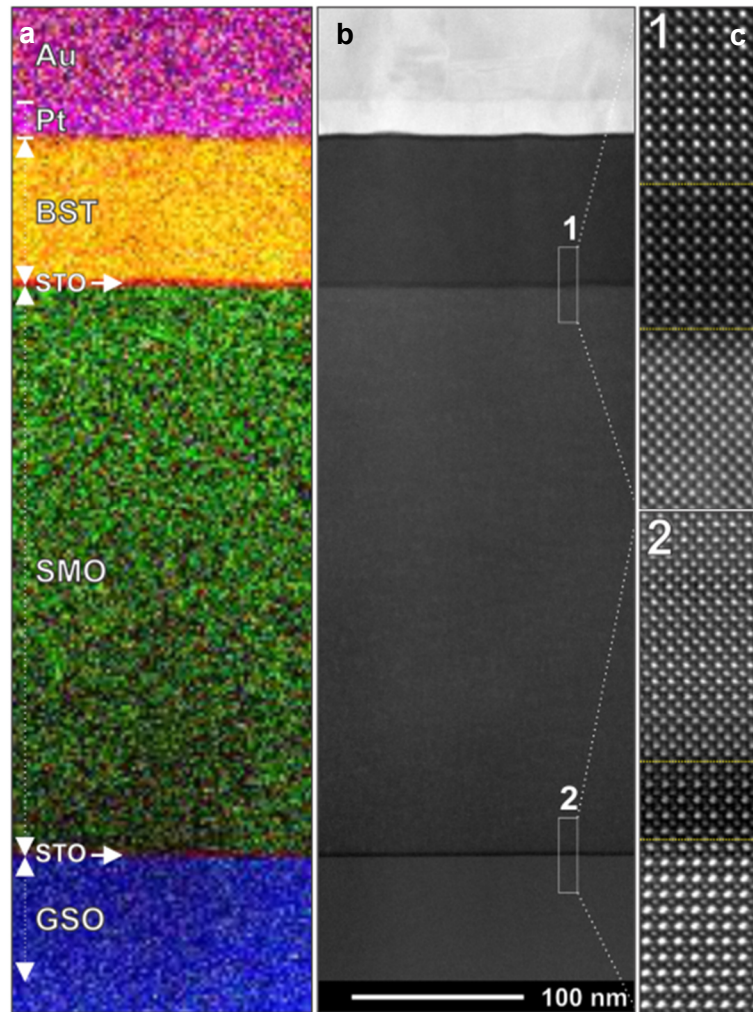


Abbildung 4-58: **a** STEM-EELS Elementübersicht. **b** HAADF-STEM Abbildung bei geringer Auflösung. **c** HAADF-STEM Abbildungen bei hoher Auflösung der (1) BST/STO/SMO Grenzflächen und (2) SMO/STO/GSO Grenzflächen entlang der [001] Richtung des GSO Substrates. Die gestrichelten gelben Linien in (1) und (2) verdeutlichen die scharfen Grenzflächen. Die Gitter des orthorhombischen GSO und kubischen STO sind um einen Winkel von $2,7^\circ$ zueinander verkippt [195].

Dies zeigt, dass durch die Optimierung der Grenzflächen und das Wachstum von STO Zwischenschichten epitaktische Heterostrukturen von BST und SMO möglich sind, trotz der thermodynamischen Inkompatibilität der beiden Materialien. Nahezu keine Durchmischung der Elemente an den Grenzflächen konnte zudem nachgewiesen werden. Die HAADF-STEM Messungen verifizieren demnach die mittels Röntgenbeugung ermittelte hohe Kristallqualität der so gewachsenen Heterostruktur. Obwohl hier hochauflösende HAADF-STEM Bilder der Struktur erstellt wurden, sind genauere Analysen wie in Ref. [194,195,200] notwendig, um einen Ausgleich der Rotation und Verkipfung in der STO Lage (wie in Abschnitt 4.2.1 diskutiert) zwischen SMO und GSO nachzuweisen.

Aus den STEM-EELS-Messungen wurde zudem die Stöchiometrie der Elemente bestimmt. Es ergeben sich stöchiometrische Verhältnisse von $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr}) = 0,36 \pm 0,1$,

$(\text{Ba}+\text{Sr})/\text{Ti} = 0,79 \pm 0,32$, und $\text{Ti}/\text{O} = 0,35 \pm 0,03$. Diese sind im Rahmen der Messgenauigkeit in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Verhältnissen. Aufgrund der betragsmäßig hohen Fehler sind jedoch konkrete Rückschlüsse aus den Verhältnissen zu ermittelter Struktur oder Varaktorperformanz nur bedingt möglich.

5 Zusammenfassung und abschließende Wertung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das epitaktische Schichtwachstum der hochleitfähigen Verbindung SrMoO_3 (SMO) mittels gepulster Laserdeposition (PLD) sowie die Anwendungseignung als Bodenelektrode in funktionellen Bauteilen der Mikroelektronik (Varaktor) und als transparente elektrisch leitfähige Elektrode studiert. Das Schichtwachstum wurde durch Variation der Prozessparameter Temperatur, Gasatmosphäre, Druck, Energiedichte, Gasfluss und Pulsrate, vorwiegend auf GdScO_3 Substraten optimiert. Die SMO Schichten zeigten eine hohe Kristallinität und geringe Mosaizität, welche anhand ausgeprägter Laue-Oszillationen im Röntgendiffraktogramm der Schichten und geringen Halbwertsbreiten der Rockingkurven abgeleitet werden konnten.

Optimiertes direktes Wachstum von SMO auf GSO Substrate führt zu einer Aufrauhung der Schichten in der Anfangsphase bei hoher Kristallinität und geringer Mosaizität. Mögliche Ursachen wurden diskutiert und als wahrscheinlichste die Rotation und Verkipfung der ScO_6 -Oktaeder im GSO identifiziert, welche eine potenzielle zusätzliche Energiebarriere für die gleichmäßige Kristallisation der SMO Schicht darstellen. Durch Wachstum von 4-6 EZ Lagen von STO auf GSO konnte dieses Problem behoben werden (bezeichnet als STO/GSO Substrate). Dies konnte jedoch, trotz hochauflösender HAADF-STEM Messungen einer SMO/STO/GSO, nicht eindeutig nachgewiesen werden, da genauere Analysen wie in Ref. [194,195,200] notwendig sind, um den vermuteten Ausgleich der Rotation und Verkipfung von BO_6 Oktaedern in den STO Lagen nachzuweisen. Durch die Abscheidung von STO Zwischenlagen konnten zudem für das Schichtwachstum von SMO Wachstumsoszillationen im RHEED beobachtet werden. Dies ermöglicht eine definierte Abscheidung von SMO Schichten mit EZ Lagen-Präzision.

Weitere Optimierungen des SMO Schichtwachstums auf STO/GSO Substraten wurden mithilfe ermittelter Trends und Abhängigkeiten der Schichtqualität von den variierten Prozessparametern durchgeführt. Optimierte SMO Schichten zeigten glatte Oberflächen mit $R_q \approx 0,1\text{-}0,2$ nm und einem spez. Widerstand von $\approx 20 \mu\Omega\text{cm}$ bei Gitterkonstanten zwischen $3,98 \text{ \AA}$ und $3,99 \text{ \AA}$. Dies ist nicht nur der geringste erreichte spez. Widerstand einer SMO Schicht im Vergleich zur bestehenden Literatur [27,38,99-101], sondern auch der geringste veröffentlichte spez. Widerstand einer dünnen Oxidschicht. Der spez. Widerstand von $\approx 5 \mu\Omega\text{cm}$ aus Ref. [7] der SMO Einkristalle konnte jedoch nicht erreicht werden.

Schichten vergleichbarer Qualität waren, bei sorgfältiger Optimierung, unabhängig von den verwendeten Gasatmosphären (UHV, Ar, $\text{H}_2 + \text{Ar}$) möglich. Vor- und Nachteile der verwendeten Gasatmosphären, darunter abgeleitete technische Limitierungen für eine reduzierende Wirkung im PLD Prozess, sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Auflistung der Vor- und Nachteile des Wachstums in H₂+Ar, Ar und UHV Atmosphäre.

Gas	Vorteile	Nachteile
H ₂ +Ar	<ul style="list-style-type: none"> • Schnelles und stabiles Wachstum für Schichten höchster Qualität möglich • Führt zu SMO Schichten mit höchster Leitfähigkeit • Schwankungen von weiteren Prozessparametern haben eine geringere Auswirkung auf die Sichtqualität • Höchste reduzierende Wirkung durch chemische Reduktion 	<ul style="list-style-type: none"> • Empfindlich auf Veränderungen der Gasmischung • Kaum Wachstumsoszillationen beim anfänglichen Wachstum • Aufwendiger durch regelmäßige Kontrolle des Gasgemisches
Ar	<ul style="list-style-type: none"> • Führt zu reproduzierbaren starken Wachstumsoszillationen • Schnelles und stabiles Wachstum für Schichten hoher Qualität möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitiert durch die reduzierende Wirkung des Gasflusses und des maximal erreichbaren UHVs (Pumpleistung, Abdichtung und Kammergeometrie) • Einfluss von Gasverunreinigungen bei neuen Gasbehältern wie H₂ oder O₂
UHV	<ul style="list-style-type: none"> • Einfache Optimierung, da geringere Vielfalt an Prozessparametern 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Wachstumsraten nötig für hohe Qualität der Schichten • Limitiert durch die reduzierende Wirkung des maximal erreichbaren UHVs (Pumpleistung, Abdichtung und Kammergeometrie)

Das Wachstum in Ar Atmosphäre bildet eine ausgewogene Balance zwischen Vor- und Nachteilen. Es bietet eine Möglichkeit zur schnellen Optimierung und reproduzierbaren Abscheidung von „reduzierten“ Oxiden wie SMO. Genauere Untersuchungen zur Wirkweise der reduzierenden Atmosphären, z. B. mittels Simulation, wären nötig, um ein tiefgehendes Verständnis für die involvierten Prozesse zu erlangen.

Optimierte SMO Schichten konnten des Weiteren von 15 nm bis über 400 nm Dicke bei vergleichbarer Schichtqualität abgeschieden werden. Homogenes reproduzierbares Wachstum von SMO wurde damit nachgewiesen. Ein ermittelter höherer spez. Widerstand von $\approx 35 \mu\Omega\text{cm}$ dünner SMO Schichten im Vergleich zu dickeren Schichten $\approx 22 \mu\Omega\text{cm}$ konnte auf Oxidation der SMO Oberfläche an Atmosphäre zurückgeführt werden. Die Oxidation schreitet mit der Zeit voran und ist durch die Ausbildung einer oxidierten Phase SrMoO_{3+x} oder SrMoO₄ auch im Röntgendiffraktogramm der Schichten erkennbar. Ein Vergleich mit dem „dead layer“ Modell zeigt jedoch, dass nicht nur die Oxidation der Oberfläche zur Veränderung des spez. Widerstandes beiträgt. Durch Ausheizexperimente in UHV und Sauerstoffatmosphäre, an einer SMO Probe und einer mit 5 nm an BST6 bedeckten SMO Probe, konnte die Wirkung, der dünnen BST6 Schicht, als epitaktische Sauerstoffbarriere, anhand der Variation der Mo-Valenzanteile, nachgewiesen werden. Es bildet die Basis für weitere Optimierungen von BST/SMO Heterostrukturen und deren Grenzfläche für die Anwendung in Varaktoren.

Aus *in situ* Photoelektronenspektroskopie einer einkristallinen SMO Schicht konnte eine Austrittsarbeit von $\Phi_p = 4,1 \pm 0,1$ eV bestimmt werden. Bei Ausbildung einer idealen Schottky-Barriere ergeben sich Barrierenhöhen im Bereich von $-0,2 \text{ eV} < \Phi_B < 0,3 \text{ eV}$ zum Leitungsbandminimum von BST. Eine experimentelle Bestimmung der Barrierenhöhe von $\Phi_B \approx 0,6$ eV einer STO/SMO Grenzfläche liegt in guter Übereinstimmung mit einer theoretischen Barriere von $\Phi_B \approx 0,7$ eV für eine reduzierte Grenzfläche mit metallischem Mo^0 Valenzzustand, welcher in den Mo 3d Spektren beobachtet werden konnte. Der Betrag und die Richtung der Bandverbiegung im STO bei der hier untersuchten STO/SMO Grenzfläche, welche vom Ferminiveau im STO abhängen, konnten aufgrund einer vermutlichen Aufladung nicht bestimmt werden. Es wäre nötig die ermittelte Barrierenhöhe mit Leckströmen über die STO/SMO Grenzfläche aus elektrischen Messungen zu vergleichen, um einen genaueren Einblick zu erhalten.

Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit des spez. Widerstandes von SMO Schichten zeigt eine geringe Elektron-Elektron-Wechselwirkung, welche sowohl von Intra- als auch Interband Wechselwirkungen herrühren, vergleichbar zu LDA+DMFT Simulationen des spez. Widerstandes. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist ebenso sehr gering und ausschlaggebend für die hohe Leitfähigkeit im SMO.

Um den spez. Widerstand bei Wechselstrom zu ermitteln, wurden Koplanarwellenleiter (CPW) hergestellt, welche mittels Fotolithographie und chemischem Ätzverfahren auf die Schicht übertragen wurden, was einen ersten Nachweis der Strukturierbarkeit von SMO darstellt. Dies konnte unter Verwendung einer Lösung, basierend auf einer verdünnten Kalilauge (0,1%) realisiert werden. Die Werte des spez. Widerstands bei Wechselstrom wurden über Simulation des Vorwärts-Transmissionsfaktors $S_{21}(f)$ mittels Momentenmethode ermittelt und schwanken, mit einer Abweichung von 7%, in einem relativ kleinen Bereich zwischen 28 und 31 $\mu\Omega\text{cm}$ um den Mittelwert von 29 $\mu\Omega\text{cm}$. Dieser ist 7% größer als $\rho_{SMO}(0)$ von 27,2 $\mu\Omega\text{cm}$ bei Gleichstrom. Dies liegt innerhalb des abgeschätzten Gesamtfehlers von (15%) für den ermittelten spez. Widerstand bei Wechselstrom für SMO. Der Gesamtfehler ergibt sich aus der Kalibrierung (2%), den geometrischen Dimensionen (8%), einem Messfehler (2%) und einem numerischen Fehler (3%). Zum einen konnte dadurch ein genauer Wert des spez. Widerstandes bei Wechselstrom ermittelt werden, verglichen zum analytischen Ansatz, welcher zu über 30 % Abweichung führt. Zum anderen bekräftigen die Ergebnisse das Anwendungspotenzial von SMO als Elektrode in Varaktoren.

Die Messung und Analyse der optischen Eigenschaften von einkristallinen SMO Schichten zeigt lineare Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ zwischen $0,8 \cdot 10^5$ und $2,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, eine Plasmafrequenz von $\hbar\omega_p \approx 2,1 \text{ eV}$ und schwache Absorption, bei etwa 2 eV, aufgrund von Interbandübergängen von Mo 4d t_{2g} zu e_g . Aus Interbandübergängen vom O 2p Band zum Mo 4d t_{2g} Band folgt eine scharfe Absorptionskannte bei etwa 4,4 eV, welche zu starker Absorption im Wellenlängenbereich unter 300 nm führt. Ein Vergleich zu berechneten optischen Eigenschaften

mittels LDA bei sehr geringer angenommener Elektron-Elektron-Wechselwirkung zeigt, dass qualitative Verläufe durchaus übereinstimmen. Die vorhandene Elektronen-Korrelation scheint allerdings, bei genauer Betrachtung der optischen Eigenschaften, größer zu sein als zunächst angenommen. Dies ist zudem in guter Übereinstimmung mit der Tieftemperaturabhängigkeit des spez. Widerstandes.

Ein Vergleich von ermittelten Transmissionsgraden und Schichtwiderständen mit weiteren Materialien ist in Abbildung 5-1 veranschaulicht.

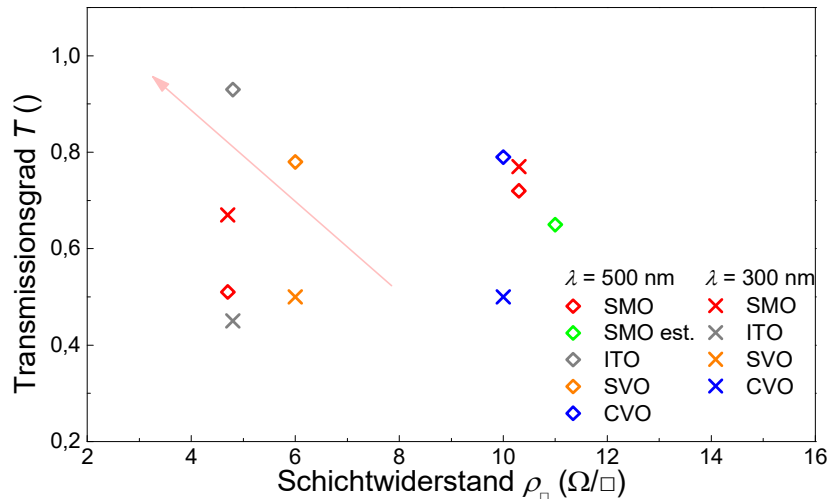


Abbildung 5-1: Schichtwiderstand ρ_{\square} und Transmissionsgrad T bei 550 nm (Kreise) und 300 nm (Kreuze) von SMO (SMO), der Abschätzung zu SMO (SMO est.), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO), Gold (Au), SrVO_3 (SVO) und CaVO_3 (CVO). Der rote Pfeil zeigt die Richtung bevorzugter Eigenschaften (Zusammenstellung aus Ref. [24,27,230,231]).

Obwohl SMO im sichtbaren Spektralbereich weniger Potenzial aufweist, so zeigt es im nahen UV Bereich über 40% höhere Transparenz als ITO oder weitere transparente leitfähige Perowskite wie SVO und CVO.

Das Wachstum von SrMoO_3 Schichten auf MgO - bzw. Al_2O_3 -Substraten führte zu texturierten bzw. polykristallinen Schichten. Ein um $\approx 30\text{-}40\%$ erhöhter spezifischer Widerstand ergab sich für diese Schichten. Die geringe Abweichung konnte, basierend auf Ref. [232,233], auf die hohe Elektronendichte in SMO, und daher einen geringen Einfluss von Defekten wie Korngrenzen, zurückgeführt werden. Die optischen Eigenschaften der texturierten und polykristallinen Schichten waren jedoch fast identisch zu denen von einkristallinen SMO Schichten. Lediglich die Rauheit der Schichten war erhöht von $R_q \approx 0,2$ nm auf STO/GSO zu $R_q \approx 3,0$ nm auf MgO und $R_q \approx 4$ nm auf Al_2O_3 . Diese Ergebnisse zeigen ein praktisches Potenzial für die Anwendung von SMO in optischen Komponenten. Da polykristalline Schichten vergleichbare elektrische und optische Eigenschaften aufweisen, können prinzipiell auch großflächige amorphe Substrate, wie z.B. Glass, beschichtet werden, solange eine geringe Rauheit erreicht wird. Eine Einschränkung ergibt sich aus der Oxidation der SMO Oberfläche an der Atmosphäre. Daher könnten Anwendungen in Frage kommen, in denen keine SMO Oberflächen frei liegen.

Aus der Optimierung des SMO Wachstums, den Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von BST auf SMO, der Untersuchung des Oxidationsverhaltens von SMO und der Barrierenausbildung an der STO/SMO Grenzfläche, sowie durch Optimierung des BST Wachstums, konnten epitaktische BST/STO/SMO/STO/GSO Heterostrukturen hergestellt werden. Röntgen-Kristallanalysen sowie STEM-EELS und HAADF-STEM zeigen eine Anpassung aller Lagen, in der Schichtebene, an die Gitterkonstante von GSO, sowie scharfe Grenzflächen ohne Durchmischung für alle Lagen. Die Heterostrukturen konnten weiterhin durch Fotolithographie und Abscheidung von Pt und Au zu Varaktoren strukturiert werden. Ein direkter Vergleich (siehe Tabelle 5-2) mit dem Varaktormodell von Paratek [234,235], veranschaulicht die Ähnlichkeit der hergestellten Teststrukturen im Labormaßstab mit den kommerziellen Produkten. Zwar bestehen noch weitere Möglichkeiten für weitere Optimierung der BST/SMO Varaktoren, dennoch zeigen die bereits ermittelten Varaktorperformanzen ein klares Potenzial aus dem Vergleich mit industriellen Varaktoren. Vor allem die mögliche niedrige Steuerspannung aufgrund möglicher dünner BST Schichten von $\approx 60\text{-}80\text{ nm}$ im Vergleich zu üblicherweise $\approx 300\text{ nm}$ stellt einen Vorteil gegenüber konventioneller auf Metallelektroden basierender Varaktoren [10].

Tabelle 5-2: Daten aus dem Datenblatt [234,235] der von *STMicorelectronics* kommerziell vertriebenen state-of-the-art Varaktoren *Parascan™ STPTIC* der Firma *Paratek* im Vergleich mit den Varaktorperformanzen eines BST/SMO Varaktors. Die letzte Spalte zeigt den Stand der Varaktoren.

Parameter	<i>STPTIC</i>		BST/SMO-Varaktor		Vergleich
	Bedingung	Wert	Bedingung	Wert	
Kapazität		1,20 pF		5 pF	erreicht
		8,2 pF		1–10 pF	umsetzbar
Leckstrom	@ 20 V	100 nA	@ 6 V	< 10 μA	fast erreicht
Abstimm- bereich	2 V zu 20 V	3,5/1	1 V zu 8 V	2/1	fast erreicht
	100 kHz		1000 MHz		niedrigere Spannung
Güte	900 MHz	65	900 MHz	50	fast erreicht
	1800 MHz	45	1800 MHz	30	fast erreicht

Aus der Abstimmbarkeit und Güte ergibt sich eine Varaktorkennzahl (*engl.* figure of merit, FoM) von $\approx 10^4$ im MHz Frequenzbereich, welche vergleichbar ist zu den besten veröffentlichten Werten, bei gleicher BST Komposition ($x = 0.4$) [9,236]. Es ergibt zudem 50-mal höhere FoM-Werte als für den bislang besten BST Varaktor mit Oxidelektrode (SrRuO_3) bei GHz Frequenzen [237].

6 Ausblick

Varaktor

Obwohl mehrere Ansätze bestehen, die BST/SMO Varaktoren zu untersuchen und zu verbessern, bietet die Grenzfläche besonders hohes Potenzial zur Optimierung. So konnte gezeigt werden, dass Schichten, wie das verwendete STO, in gedehntem Zustand eine erhöhte Diffusion aufweisen [238,239]. Zudem weisen Schichten im kompressiven Zustand eine Erniedrigung der Diffusion auf [240]. Des Weiteren können Verbindungen von Elementen mit Elektronegativitäten unter 1,4 herangezogen werden, da der kovalente Charakter der Bindungen dadurch geringer wird, was hohe Valenzen stabilisiert [241]. Die Verwendung von z. B. SrZrO_3 , SrHfO_3 , oder DyScO_3 , statt STO, könnte daher helfen, die Wirkung als Sauerstoffbarriere zu verstärken. Dies würde ebenso die Randbedingungen (P , T) für das Wachstum von BST erweitern. Aus einer Betrachtung der thermodynamischen Stabilität potenzieller Elemente, wie Zr, Hf, Sc und Y, im Vergleich zu Ti und Mo (siehe Abbildung 6-1), scheint die Nutzung dieser Verbindungen als Zwischenschichten ebenso ein hohes Potenzial aufzuweisen.

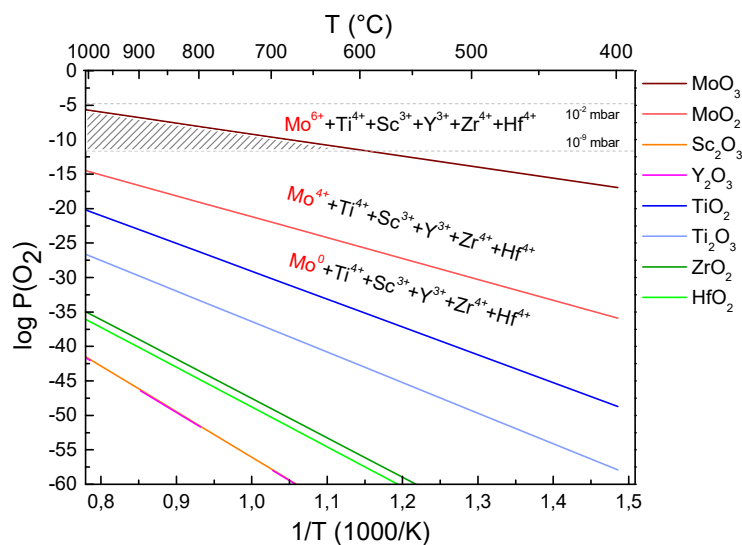


Abbildung 6-1: P - T -Phasendiagramme für die Elemente Mo, Sc, Y, Ti, Zr und Hf, zusammengestellt aus Ref. [98].

„reduzierte“ Perowskite

Die Untersuchungen und Trends des Schichtwachstums in reduzierter Atmosphäre, können genutzt werden, um weitere „reduzierte“ Perowskite, welche vergleichbar sind zu SMO, mit hoher Qualität im PLD-Prozess herzustellen. Insbesondere sind Verbindungen von Erdalkalimetallen wie Ca, Sr und Ba und Elementen der Vanadium- und Chrom-Gruppe sowohl strukturell als auch thermodynamisch dem SMO ähnlich, wie Abbildung 6-2 zeigt.

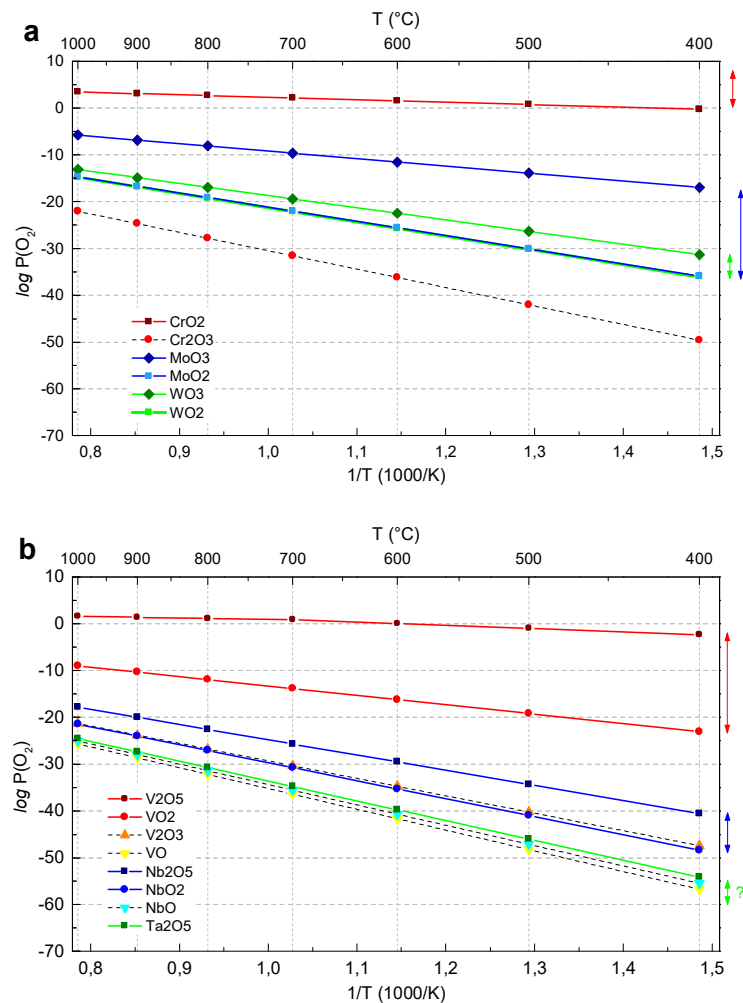


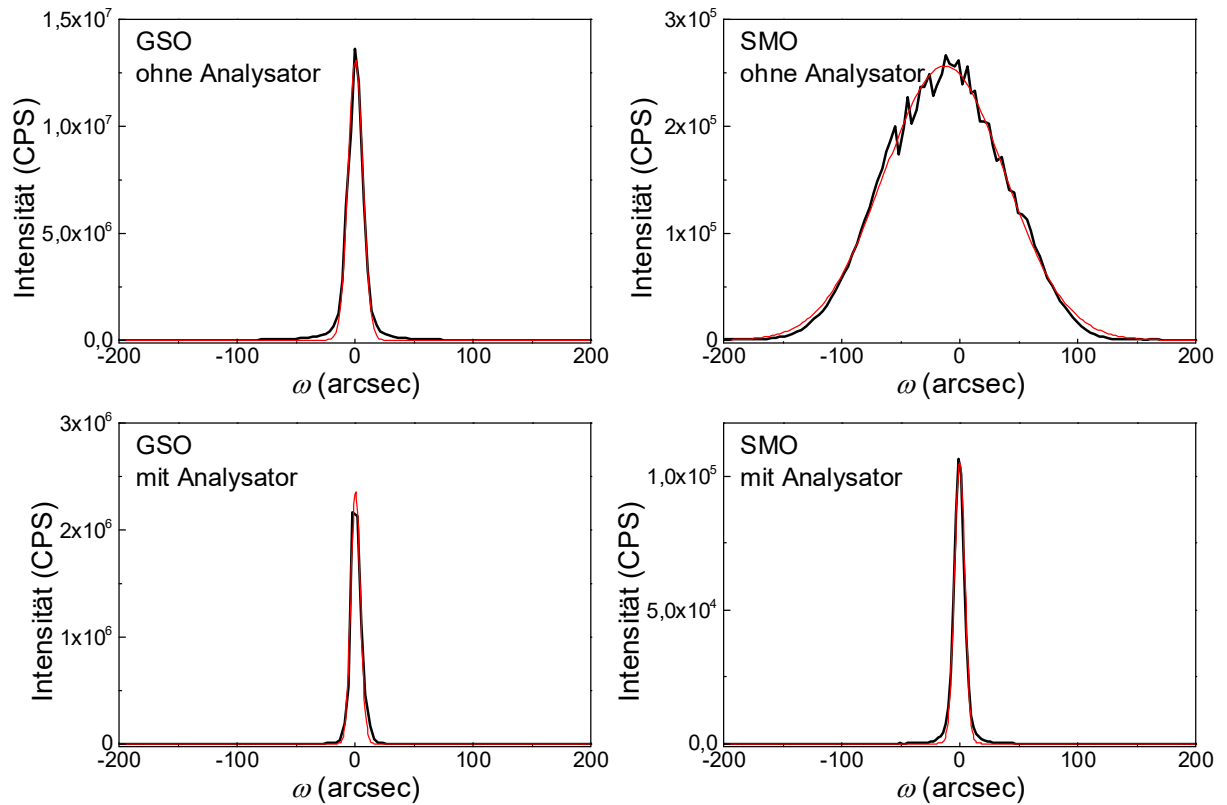
Abbildung 6-2: P - T -Phasendiagramme **a** der Elemente Cr, Mo und W, sowie **b** der Elemente V, Nb und Ta, zusammengestellt aus Ref. [98].

Alle Verbindungen sollten hoch leitfähig sein in einer kubischen Perowskitstruktur, welche sich für einige der Verbindungen ergibt. Für SrVO₃ und SrNbO₃ konnte in den letzten Jahren gezeigt werden, dass sie eine zum SMO vergleichbare Leitfähigkeit von $\approx 30 \mu\Omega\text{cm}$ besitzen [23,242]. Es ergeben sich zudem Trends im Hinblick auf physikalische Eigenschaften wie Transparenz [24], Austrittsarbeit [243] und wie in Abbildung 6-2 gezeigt, thermodynamischer Stabilität. Aber auch Ladungsträgermobilität, Elektronendichte und Elektronen-Korrelation sind in den Verbindungen unterschiedlich. Zudem ergeben sich Gitterkonstanten für die Verbindungen, welche eine weite Skala von ca. 3,8 bis 4,1 Å abdecken. Durch Mischung der A-Kationen bzw.

B-Kationen aber auch durch Heterostrukturen der Verbindungen untereinander könnten diese Eigenschaften untersucht und evtl. kontrolliert eingestellt werden. Daraus ergibt sich ein spannendes Forschungsfeld an Verbindungen und Heterostrukturen, welche, wie hier für SMO gezeigt wurde, ein hohes Potenzial für spezifische Anwendungen aufweisen könnten.

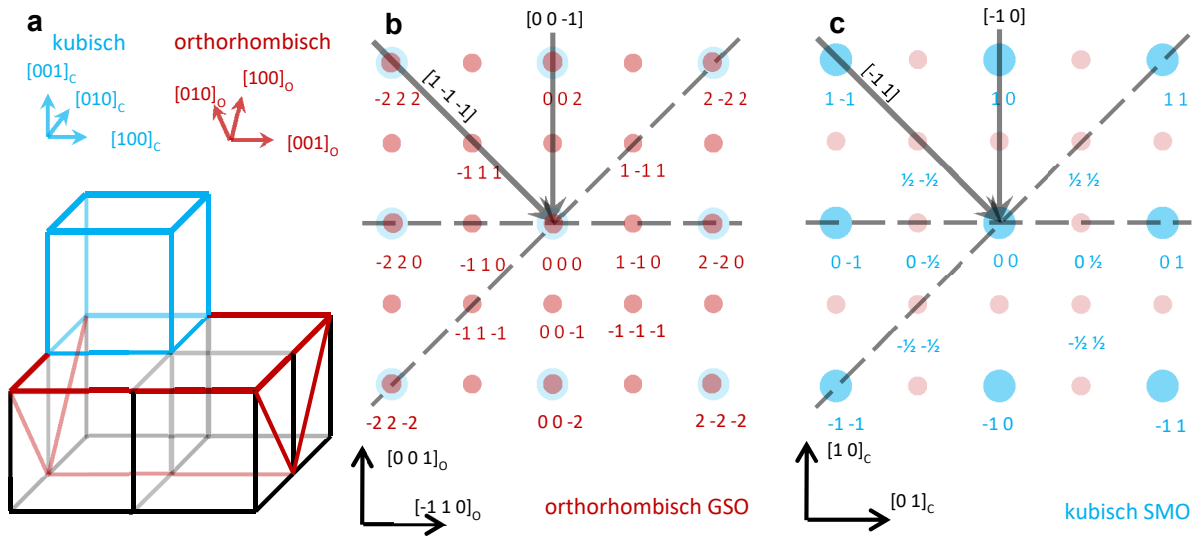
Anhang

A Rockingkurven



Ein Vergleich von Messungen der Rockingkurven mit und ohne Analysator verdeutlicht die Dickenabhängigkeit der Messungen ohne Analysator. Für Messungen mit Analysator ergeben sich Breiten bei halbem Maximum von $0,003^\circ$. Die Anpassungen durch Gauß-Kurven sind rot dargestellt.

B Reflexrelationen für RHEED Beugungsbilder



Die sich aus Röntgendiffraktogramm und RHEED-Beugungsbildern ergebende Relation für die Reflexe der Schicht- und Substratoberflächen ist hier verdeutlicht. Aufgrund der orthorhombischen Struktur sind die Seiten der Elementarzelle der GSO-Oberfläche doppelt so groß wie die des SMO.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Vergleich von kubischer oder pseudokubischer Gitterkonstante a und spezifischer Leitfähigkeit ρ potenzieller Elektrodenmaterialien für BST basierte Varaktoren. Zusammenstellung aus Schichtdaten [1,7,20-25]. Der blaue Stern zeigt die Eigenschaften von SMO Einkristallen [7].	3
Abbildung 2-1: a Elementzuordnung und Koordinatensystem. a steht für die [100], b für die [010] und c für die [001]-Richtung. b Darstellung einer Einheitszelle eines kubischen Perowskits mit B im Zentrum. c Äquivalente Darstellung einer kubischen Einheitszelle eines Perowskits mit A im Zentrum. Die Koordinationspolyeder sind grau hervorgehoben.	7
Abbildung 2-2: a Einheitszelle des kubischen SrMoO_3 . b Einheitszelle des tetragonalen SrMoO_4 . Die grauen Polyeder verdeutlichen die Sauerstoffkoordination des Molybdäns in den jeweiligen Strukturen.	10
Abbildung 2-3: a P - T -Diagramm für das System Sr-Mo-O; relevante Gleichgewichte sind farblich unterlegt und mit römischen Zahlen gekennzeichnet. b Das dazugehörige ternäre Phasendiagramm bei 1000°C , in dem SMO und die Phasen, die damit im Gleichgewicht stehen, farblich und durch Zahlen gekennzeichnet sind. Beides sind modifizierte Versionen von Abbildungen aus [8].	11
Abbildung 2-4: a Bandstruktur sowie b totale und partielle Zustandsdichte (DOS) von SMO aus der Bandstrukturrechnung mittels lokaler Spin-Dichtenäherung (LSDA) unter Verwendung von WIEN2K aus Ref. [106].	13
Abbildung 2-5: Darstellung elementarer Prozesse während des Schichtwachstums.	16
Abbildung 2-6: Schematische Veranschaulichung der drei gängigsten Wachstumsmodi. θ steht für die Anzahl an abgeschiedenen Monolagen.	17
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der geometrischen Zusammenhänge von Quelle, Detektor und Beugung im reziproken Raum.	19
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes.	21
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Transmission eines idealen transparenten Metalls, dessen Plasmafrequenz unter 1,7 eV und Interbandübergänge über 3.2 eV liegen. Abbildung aus Ref. [24].	22
Abbildung 2-10: a Schematische Darstellung der Energie und Bandverhältnisse in einem Metall und n-Halbleiter mit Bandlücke E_g , Austrittsarbeit Φ , Elektronenaffinität χ und Ionisationspotential I_P . Zudem sind Leitungsband E_{LB} , Valenzband E_{VB} und Vakuumniveau E_{Vak} angegeben. Hierbei stehen die Abkürzungen HL bzw. M für Halbleiter bzw. Metall. b Schematische Darstellung der Bandanpassung bei Kontakt von Metall und n-Halbleiter durch Angleichen der Vakuumniveaus. c Abgeschlossene Kontaktbildung mit Angleichung der Fermi-niveaus. Dies resultiert in der Ausbildung einer Bandverbiegung eU_d mit einer Breite W nach Ladungsausgleich.	23
Abbildung 3-1: a Schematische Darstellung der verwendeten PLD und der Anordnung einiger relevanter Komponenten. b Fotografie der verwendeten PLD basierend auf der PLD500 von DCA Instruments.	25
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse bei Röntgenbeugung. Die Probe wird in einem Goniometer befestigt, sodass die Probe um den Winkel φ gedreht, in x , y und z -Richtung verfahren und um die Winkel ω und χ verkippt werden kann. Die Summe aus Einfalls- und Austrittswinkel wird als 2θ bezeichnet.	28

Abbildung 3-3: Projektion der Beugungsverhältnisse im reziproken Raum bei einer 2θ - θ Messung auf die [100]-[001]-Ebene. q_{100} und q_{001} bezeichnen [100]- und [001]-Richtungen im reziproken Raum. $q_{2\theta-\theta}$ beschreibt die Messrichtung, in der Reflexe detektiert werden.	29
Abbildung 3-4: Diffraktogramm einer SMO Schicht auf GSO mit stark ausgeprägten Laue-Oszillationen. Die Pfeile verdeutlichen die Position der Maxima und die blauen Kreise fassen die Maxima zusammen, welche beispielsweise für die Auswertung verwendet werden.	30
Abbildung 3-5: Projektion der Beugungsverhältnisse im reziproken Raum bei einer ω -Messung auf die [100]-[001]-Ebene. q_{100} und q_{001} bezeichnen [100] und [001] Richtungen im reziproken Raum. q_ω beschreibt die Messrichtung, in der Reflexe detektiert werden.	31
Abbildung 3-6: Schematische Darstellung der Erfassung verkippter Ebenen durch die ω -Messung nach [156]. 1, 2 und 3 stehen jeweils für ein Korn.....	31
Abbildung 3-7: Projektion der Zusammenhänge bei Abbildungen des reziproken Raumes auf die [100]-[001]-Ebene q_{100} und q_{001} bezeichnen [100]- und [001]-Richtungen im reziproken Raum. q_ω und $q_{2\theta-\theta}$ beschreiben die Richtungen der möglichen Messungen.	32
Abbildung 3-8: Simulation von Reflektogrammen von SMO-Schichten auf GSO Substraten mit unterschiedlicher Dicke, Oberflächenrauheit (OR) und Grenzflächenrauheit (GR) angegeben in nm.	33
Abbildung 3-9: Schematischer Versuchsaufbau eines LEED-Beugungsexperimentes.	34
Abbildung 3-10: Schematischer Versuchsaufbau der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion.	35
Abbildung 3-11: a Seitliche Ansicht der Beugungsgeometrie bei RHEED. b Aufsicht der Beugungsgeometrie bei RHEED.	35
Abbildung 3-12: RHEED-Beugungsmuster von a einer glatten Oberfläche, b einer Oberfläche mit erhöhter Stufenkonzentration bzw. Rauheit und c einer Oberfläche mit Inselausprägung bzw. starker Rauheit.	36
Abbildung 3-13: Zusammenhang zwischen Oberflächenbeschaffenheit, Intensitätsverlauf, Wachstumsmodus und Mobilität der Teilchen auf der Oberfläche.	36
Abbildung 3-14: Schematische Darstellung des Intensitätsverlaufs während des layer-by-layer Wachstums. Halbe Monolagen führen zu einem Minimum und ganze zu einem Maximum in der Intensität.	36
Abbildung 3-15: Schematische Darstellung eines typischen PES- Messaufbaus. Modifizierte Grafik aus [160].	37
Abbildung 3-16: Schematische Darstellung des Zusammenhangs von Zustandsdichte (DOS), Bindungsenergie EB , Anregungsenergie des Röntgenquants EA , kinetischer Energie E_{kin} des austretenden Elektrons, Austrittsarbeit der Probe Φ_P , Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Spek} , und Fermi-niveau EF bei gemessenen XPS-Spektren.	39
Abbildung 3-17: Schematische Anordnung der Komponenten eines Rasterkraftmikroskops.	43
Abbildung 3-18: a Elektrodenanordnung und Kontaktierung bei der 4-Balken Messmethode. b Veranschaulichung der Van-der-Pauw-Geometrie.	44
Abbildung 3-19: Ausmaße der hergestellten Koplanarwellenleiter für die Bestimmung des spezifischen Widerstands im Frequenzbereich von 0,1 bis 20 GHz.	46
Abbildung 3-20: Schematische Darstellung der S-Parameter an einem Zweitor.	46
Abbildung 3-21: Schematische Darstellung der Prozesse bei senkrechtem Einfall von Licht in eine Probe.	47

Abbildung 4-1: Ergebnis einer thermogravimetrischen Untersuchung des Gemisches aus SrCO_3 und MoO_3 . Die blauen Linien zeigen die Temperatur von 600°C für die Kalzinierung und den Bereich von $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ bei dem der Sinterprozess untersucht wurde.	50
Abbildung 4-2: Auf die höchste Intensität normierte Röntgenbeugungsbilder des Pulvers nach der ersten Kalzinierung (rot), des gesinterten SMO-Targets (blau) und eines berechneten Beugungsbildes (mit dem Programm PDXL) für reines SrMoO_4 nach dem Powder-Diffraction-File: 04-014-7428 sind im oberen Graphen in Wurzelskala aufgetragen. Unten sind die Differenzplots, d.h. Die Abweichungen der Messungen vom simulierten Diffraktogramm aufgeführt.	51
Abbildung 4-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen a des Pulvers nach dem Kalzinieren und b einer freigelegten Bruchstelle des gesinterten SrMoO_4 Targets.	52
Abbildung 4-4: AFM Aufnahmen von STO (a, b) GSO (c, d) und MgO (e) Oberflächen nach den jeweiligen optimierten Oberflächenbehandlungen. Alle drei verwendeten Substrate zeigen atomar-glatte stufige Oberflächen als Grundlage für epitaktisches Wachstum.....	53
Abbildung 4-5: Intensitätsschwankungen durch Ablenkung des Primärstrahls in der Depositionskammer ohne Targets bei Beschleunigungsspannungen von 30 kV (links) und 50 kV (rechts) und Targetrotationsfrequenzen von 10 Hz, 5 Hz und 1 Hz. Die Einschübe zeigen die Wahl der betrachteten Bereiche des Primärstrahls.	54
Abbildung 4-6: XPS-Detailspektren der Mo 3d-Rumpfniveaus für a MoO_2 aus [187] und b SrMoO_3 aus Messungen an einer optimierten SMO-Schicht (siehe Abschnitt 4.3.3).	55
Abbildung 4-7: a 2θ -Röntgendiffraktogramm einer SMO Schicht auf einem GSO Substrat. b Vergrößerte Darstellung des 2θ -Röntgendiffraktogramms um den SMO 002 Reflex. c Rockingkurve um den SMO 002 Reflex.	57
Abbildung 4-8: Abbildung des reziproken Raumes (RSM) um den GSO 332 Reflex. Q_{110} bezeichnet die reziproke Raumrichtung senkrecht zur Schichtoberfläche und Q_{001} innerhalb der Schichtebene gemäß der [110] und [001] Richtungen des GSO-Substrates.	57
Abbildung 4-9: a Röntgenreflektogramm und b AFM Abbildung ($2 \times 2 \mu\text{m}$ große Fläche) einer optimierten SMO-Schicht auf einem GSO-Substrat.	58
Abbildung 4-10: a RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der [111]-Richtung. RHEED-Beugungsbilder der SMO Oberfläche nach $\approx 1 \text{ nm}$ b , $\approx 3 \text{ nm}$ c , $\approx 10 \text{ nm}$ d , $\approx 30 \text{ nm}$ e und $\approx 51 \text{ nm}$ f entlang der [11]-Richtung innerhalb der Schichtebene.	59
Abbildung 4-11 a Veranschaulichung der Kristallstruktur von GdScO_3 (GSO). Veranschaulichung der Atomanordnung und epitaktischen Beziehung von SrMoO_3 (SMO) zu GSO entlang der kubischen Richtungen [110] b , [100] c und [010] d	60
Abbildung 4-12: a Intensitätsverlauf des reflektierten Anteils des Elektronenstrahls bei RHEED für das Wachstum von 5 und 6 Lagen an Einheitszellen (EZ) von SrTiO_3 (STO) auf GSO. b RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der [001]-Richtung. c RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach dem Wachstum von 5 EZ Lagen STO.....	61
Abbildung 4-13: a Intensitätsverlauf der RHEED-Reflexion für das Wachstum einer EZ Lage STO auf GSO mit anschließendem Wachstum von SMO. b RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der [001]-Richtung. c RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach einer EZ-Lage (EZ) STO. d RHEED-Beugungsbild der SMO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach 100 Pulsen der Abscheidung.	63
Abbildung 4-14: a Intensitätsverlauf der RHEED-Reflexion für das Wachstum von zwei EZ Lagen STO auf GSO mit anschließendem Wachstum von SMO. b RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der [001]-Richtung. c RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach der ersten EZ Lage (EZ) STO. d RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang	

der [100]-Richtung nach der zweiten EZ Lage STO. e RHEED-Beugungsbild der SMO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach 100 Pulsen der Abscheidung.	63
Abbildung 4-15: a Intensitätsverlauf der RHEED-Reflexion für das Wachstum von zwei EZ Lagen STO auf GSO mit anschließendem Wachstum von SMO. b RHEED-Beugungsbild der GSO Oberfläche entlang der [001]-Richtung. c RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach der ersten EZ Lage (EZ) STO. d RHEED-Beugungsbild der STO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach der zweiten EZ Lage STO. e RHEED-Beugungsbild der SMO Oberfläche entlang der [100]-Richtung nach 100 Pulsen der Abscheidung.	64
Abbildung 4-16: AFM-Bilder von 2x2 μm großen Oberflächen der SMO/STO/GSO Heterostrukturen mit einer a , zwei b , und vier c EZ Lagen STO.	64
Abbildung 4-17: 2θ -Röntgendiffraktogramme von SMO Schichten auf STO/GSO-Substraten, die innerhalb von 10 Tagen nacheinander in $\text{H}_2 + \text{Ar}$ Atmosphäre gewachsen wurden.	66
Abbildung 4-18: Spezifischer Widerstand und Gitterkonstante von SMO Schichten auf STO/GSO-Substraten: In UHV (Vakuum) und b einer Energiedichte von $0,55 \text{ J/cm}^2$ bei Variation von Pulsfrequenz f und a einer Pulsfrequenz von 2 Hz bei Variation der Energiedichte E_D . In Argon Atmosphäre bei Variation von Gasfluss η und einem Druck von d 3 mTorr bzw. e 30 mTorr sowie c einem Gasfluss von 4,5 sccm bei Variation des Druckes. f In $\text{H}_2 + \text{Ar}$ Atmosphäre bei Variation der Temperatur.	67
Abbildung 4-19: Auftragung des spezifischen Widerstands ρ über die Gitterkonstante c von SMO Schichten gewachsen unter vergleichbaren optimierten Bedingungen in $\text{H}_2 + \text{Ar}$ Atmosphäre ($\text{H}_2 + \text{Ar}$ repro.), unter Veränderung der Wachstumstemperatur ($\text{H}_2 + \text{Ar}$), bei Optimierung der Wachstumsparameter in UHV (Vak.), unter vergleichbaren optimierten Bedingungen in UHV (Vak. repro., [40]) und bei Optimierung der Wachstumsparameter in Ar Atmosphäre. Der rote Stern entspricht den Werten des Einkristalls. Der Trend wird durch den roten Pfeil und den rot unterlegten Bereich verdeutlicht. Die Messdaten, welche dem Trend nicht folgen sind rot eingekreist.	69
Abbildung 4-20: 2θ -Röntgendiffraktogramme und den SMO 002 Reflex a und Röntgenreflektogramme b von SMO Schichten auf STO/GSO, welche in $\text{H}_2 + \text{Ar}$, Ar und UHV Atmosphären optimiert wurden. Die gestrichelte Linie dient als Leitfaden für das Auge.	71
Abbildung 4-21: a Auftragung der Intensitätsverläufe der RHEED-Reflexion über die Anzahl der EZ Lagen an SMO während dem Wachstum und RHEED-Beugungsbilder der Schichtoberflächen nach dem SMO Wachstum in $\text{H}_2 + \text{Ar}$ b , Ar c , und UHV d Atmosphären. Die Pfeile verdeutlichen eine Änderung der Wachstumsrate beim anfänglichen Wachstum von SMO in Ar.	71
Abbildung 4-22: RHEED-Beugungsbilder der SMO Oberfläche in [100] Richtung auf STO/GSO-Substrate unter optimierten Bedingungen des Wachstums in $\text{H}_2 + \text{Ar}$ Atmosphäre.	73
Abbildung 4-23: 2θ -Röntgendiffraktogramme von SMO Schichten. Alle Schichten wurden auf STO/GSO-Substraten unter optimierten Bedingungen in $\text{H}_2 + \text{Ar}$ Atmosphären gewachsen. Die gestrichelten Linien grenzen den in b gezeigten Bereich ab.	74
Abbildung 4-24: Rockingkurven der SMO 002 Reflexe a und Röntgenreflektogramme b der SMO Schichten unterschiedlicher Dicke auf STO/GSO-Substraten.	74
Abbildung 4-25: a Röntgenreflektogramm (rot) und Fitkurve (blau) der 30 nm dicken SMO Schicht. b Schematische Darstellung des verwendeten Schichtmodells zur Anpassung des Röntgenreflektogramms.	75
Abbildung 4-26: Auswertung der Dickenabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit nach dem „dead-layer“-Modell [207,208].	77

Abbildung 4-27: a Röntgendiffraktogramme um den SMO 002 Reflex und b Röntgenreflektogramme einer SMO Schicht auf einem GSO Substrat gemessen kurz nach dem Wachstum sowie 9 Tage, 30 Tage und 58 Tage später.....	78
Abbildung 4-28: Röntgendiffraktogramme einer SMO Schicht auf STO (SMO/STO, rote Linie) und einer Heterostruktur aus BST6 auf SMO/STO (schwarze Linie).....	79
Abbildung 4-29: LEED Beugungsbilder bzw. 3D Darstellung der AFM Aufnahmen für jeweilig a bzw. b der Oberfläche einer SMO Schicht auf STO (SMO/STO) sowie jeweilig c bzw. d einer 5 nm dicken BST6 Schicht auf SMO/STO (BST6/SMO/STO) bei 92 eV kinetischer Energie der Elektronen.	80
Abbildung 4-30: Röntgen-Photoelektronenspektren der SMO/STO und BST/SMO/STO Proben.....	81
Abbildung 4-31. Röntgen-Photoelektronenspektren der a (f) O 1s, b (g) Mo 3d und c (h) Sr 3d Rumpfniveaus sowie d des Valenzbandes der <i>ex situ</i> transferierten SMO/STO (BST6/SMO/STO) Proben im Ausgangszustand (AZ) sowie nach Ausheizen zunächst bei 10^{-5} mTorr in UHV (VA), dann in 1 mTorr Sauerstoffatmosphäre (OA). e Mo 3d Spektren unter 20° Einstrahlwinkel zur Erhöhung der Oberflächensensitivität. i Ti 2p Spektren der BST6/SMO/STO Probe. j Übersicht über die ermittelten Mo^{4+} Anteile.	82
Abbildung 4-32: Röntgendiffraktogramm der für die <i>in situ</i> XPS und UPS Untersuchung verwendeten SMO Probe.	84
Abbildung 4-33: XPS Spektrum einer optimierten SMO Schicht gewachsen in Ar Atmosphäre auf STO/GSO direkt nach dem <i>in situ</i> Transfer (rot) sowie nach Ausheizen bei 600°C in UHV ($P \approx 10^{-5}$ mTorr) für eine Stunde (schwarz). Der Einschub zeigt eine Vergrößerung der Region von 125 bis 325 eV.	84
Abbildung 4-34: UPS Spektrum einer optimierten SMO Schicht gewachsen in Ar Atmosphäre auf STO/GSO direkt nach dem <i>in situ</i> Transfer (rot) sowie nach Ausheizen bei 600°C in UHV ($P \approx 10^{-5}$ mTorr) für eine Stunde (schwarz).	85
Abbildung 4-35: a XPS und b UPS Valenzbandspektren der <i>in situ</i> transferierten und ausgeheizten SMO Probe.	86
Abbildung 4-36: Bestimmung von a E_{SEK} und b E_F aus den UPS Spektren der <i>in situ</i> transferierten und ausgeheizten SMO Probe.	86
Abbildung 4-37: Mo 3d Rumpfniveauspektren aus XPS Messungen an der a <i>in situ</i> transferierten und b ausgeheizten SMO Probe. c Anteile der Mo^{6+} , Mo^{4+} und Mo^0 Valenzen am Mo 3d Spektrum.	87
Abbildung 4-38: Mo 3d Röntgen-Photoelektronenspektren a einer in Ar Atmosphäre und b einer in $\text{H}_2 + \text{Ar}$ gewachsenen SMO Schicht auf STO/GSO Substraten. Publiziert in [20].	88
Abbildung 4-39: a Thermodynamisches <i>P-T</i> Phasendiagramm der Gleichgewichtszustände von $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$, Mo/MoO_2 und $\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (erstellt mit Daten aus Ref. [98]). b Schematische Darstellung von drei möglichen Grenzflächen zwischen BST und SMO.	89
Abbildung 4-40: a Röntgendiffraktogramme um den GSO 220 Reflex von STO(X EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen. X steht hier für die Anzahl der EZ Lagen der STO Sichten. b Intensitätsverlauf der RHEED Reflexion einer STO(10 EZ)/SMO/STO/GSO Heterostruktur mit SMO gewachsen unter optimierten Bedingungen in Ar Atmosphäre.	90
Abbildung 4-41: XP-Spektren der hier betrachteten STO(5 EZ)/SMO/STO/GSO und STO(0 EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen.	91
Abbildung 4-42: Röntgen-Photoelektronenspektren der a Ti 2p, b Mo 3d, c O 1s d Sr 3d Rumpfniveaus sowie d des Valenzbandes der STO(X EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen. X steht für die Anzahl der EZ Lagen der STO Sichten. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.	92

Abbildung 4-43: Normierte Röntgen-Photoelektronenspektren der a Ti 2 <i>p</i> und b Mo 3 <i>d</i> Rumpfniveaus sowie c Mo-Valenzanteile der STO(X EZ)/SMO/STO/GSO Heterostrukturen. X steht für die Anzahl der EZ Lagen der STO Sichten.....	93
Abbildung 4-44: a Peakpositionen der XP-Rumpfniveauspektren in Abhängigkeit der STO Dicke. Schematische Darstellung der Bandstrukturen einer b reduzierten (Mo ⁰) und c ausgeglichenen (Mo ⁴⁺) STO/SMO Grenzfläche. Zur Veranschaulichung ist LB min auf das Fermi-niveau gesetzt um Barriere und Bandverbiegung gleichzusetzen.	95
Abbildung 4-45: Auftragung des simulierten spez. Widerstandes mittels LDA+DMFT (blaue Kreise, [219]) über der Temperatur und der in Temperaturabhängigkeit gemessenen spez. Widerstände eines SMO Einkristalls (schwarz gestrichelte Linie, [7]), einer SMO Schicht auf einem STO Substrat gewachsen im UHV (SMO/STO, grün gestrichelte Linie, [100]), einer optimierten SMO Schicht auf einem GSO Substrat gewachsen in Ar Atmosphäre (SMO/GSO, orange gestrichelte Linie, [38]) und einer optimierten SMO Schicht auf einem STO/GSO Substrat gewachsen in H ₂ +Ar Atmosphäre (SMO/STO/GSO, rote Linie, [20]).	96
Abbildung 4-46: a Auftragung des spez. Widerstands ρ der optimierten SMO Schicht auf STO/GSO in H ₂ +Ar Atmosphäre über die Temperatur mit Anpassung (Fit) eines Polynoms 5. Grades an die Messdaten. b Vergrößerung der Auftragung mit zusätzlicher Anpassung der Daten durch ein Polynom 2. Grades bis 110°C. Der Einschub in b beinhaltet eine Auftragung gegen T ² und die daraus folgende Auswertung der Abweichung vom T ² -Verhalten bei T* = 110°C.	98
Abbildung 4-47: a Lichtmikroskopaufnahme von 4 der 8 hergestellten CPWs auf einer SMO Probe. b Topographie eines CPW aus einer Messung mittels konfokalem Laser-Mikroskop.	100
Abbildung 4-48: a Vorwärts-Transmissionsfaktoren S ₂₁ (f) im Frequenzbereich von 0,1 bis 20 GHz von 4 CPW Messungen an einer strukturierten SMO/STO/GSO Probe sowie die gemittelte Kurve aus diesen Messungen. b Gemittelte Kurven (durchgehende Linien) und Simulation (gestrichelte Linien) der gemessenen Vorwärts-Transmissionsfaktoren S ₂₁ (f) von SMO (rot) und Gold (schwarz) im Frequenzbereich von 0,1 bis 20 GHz.	100
Abbildung 4-49: Extrahierter frequenzabhängiger spez. Widerstand $\rho(f)$ der SMO (rote Quadrate) und Gold (schwarze Kreise) Proben im Frequenzbereich von 0,1 bis 20 GHz.	101
Abbildung 4-50: Normalisierte Stromdichte in SMO und Gold CPWs bei 10 GHz, erstellt über den Ansatz der Momentenmethode.	103
Abbildung 4-51: a Transmissions-, b Reflexions- und c Absorptionsspektren (aus Messungen der diffusen Reflexion, F(R)) für 15 (gelb), 30 (orange), 58 (rot) und 116 nm (weinrot) dicke SMO Schichten auf STO/GSO Substraten im Wellenlängenbereich zwischen 280 nm und 850 nm (1,48 bis 4,43 eV). Der Beitrag der Substrate wurde in den Transmissionsspektren in a abgezogen. In c ist zusätzlich das Absorptionsspektrum eines STO/GSO Substrates (rot gepunktete Linie) aufgetragen. Die blauen gestrichelten Linien in a - c sind die mittels LDA berechneten Spektren der Transmission, Reflexion und Absorption in willkürlichen Einheiten. d Fotos der Proben bei nahezu senkrechter Aufsicht (Transmission T) und unter einem geringen Winkel (Reflexion R).	104
Abbildung 4-52: a Anpassung der Dickenabhängigkeit der Transmission nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz. b Extrahierter (rote Vierecke) und mittels LDA simulierter (blaue Linie) linearer Absorptionskoeffizient α im Wellenlängenbereich von 280 bis 850 nm. Die angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung aus der Anpassung.	105
Abbildung 4-53: a Vergleich der ermittelten Absorption der 58 nm (gestrichelt) 116 nm (durchgezogen) dicken SMO Schichten aus T und R Messungen (lila) und Messung der diffusen Reflexion (rot) sowie der simulierten Absorption (blau). Tauc-Plots zur Bestimmung der optischen Bandlücke aus b der simulierten linearen Absorption und c F(R) aus Messung der diffusen Reflexion....	106

Abbildung 4-54: Röntgendiffraktogramme von a 60 nm dicken und b 240 nm dicken SMO Schichten unter optimierten Bedingungen in H ₂ +Ar Atmosphäre auf STO/GSO, MgO und Al ₂ O ₃ Substraten.	109
Abbildung 4-55: AFM Bilder der 240 nm dicken SMO Schichten auf a STO/GSO, b MgO und c Al ₂ O ₃ Substraten.	110
Abbildung 4-56: a Transmissionsspektren der 60 und 240 nm dicken SMO Schichten und b Temperaturabhängiger spez. Widerstand ρ der 240 nm dicken SMO Schichten auf STO/GSO, MgO und Al ₂ O ₃ Substraten.	111
Abbildung 4-57: a Röntgendiffraktogramm um den GSO 220 Reflex, b Rockingkurven um die SMO 002 und BST4 002 Reflexe und c RSM um den GSO 420 Reflex einer optimierten BST4/STO/SMO/STO/GSO Heterostruktur. Der Einschub in b zeigt das RHEED Beugungsbild in [100] Richtung der BST4 Oberfläche nach vollendeter Abscheidung.	114
Abbildung 4-58: a STEM-EELS Elementübersicht. b HAADF-STEM Abbildung bei geringer Auflösung. c HAADF-STEM Abbildungen bei hoher Auflösung der (1) BST/STO/SMO Grenzflächen und (2) SMO/STO/GSO Grenzflächen entlang der [001] Richtung des GSO Substrates. Die gestrichelten gelben Linien in (1) und (2) verdeutlichen die scharfen Grenzflächen. Die Gitter des orthorhombischen GSO und kubischen STO sind um einen Winkel von 2,7° zueinander verkippt [195].	115
Abbildung 5-1: Schichtwiderstand ρ_{\square} und Transmissionsgrad T bei 550 nm (Kreise) und 300 nm (Kreuze) von SMO (SMO), der Abschätzung zu SMO (SMO est.), In ₂ O ₃ :SnO ₂ (ITO), Gold (Au), SrVO ₃ (SVO) und CaVO ₃ (CVO). Der rote Pfeil zeigt die Richtung bevorzugter Eigenschaften (Zusammenstellung aus Ref. [24,27,230,231]).	120
Abbildung 6-1: P - T -Phasendiagramme für die Elemente Mo, Sc, Y, Ti, Zr und Hf, zusammengestellt aus Ref. [98].	122
Abbildung 6-2: P - T -Phasendiagramme a der Elemente Cr, Mo und W, sowie b der Elemente V, Nb und Ta, zusammengestellt aus Ref. [98].	123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Zusammenfassung der Vor- und Nachteile aktueller Technologien zur Herstellung von Varaktoren [15,16].	2
Tabelle 2-1: Vergleich der Literatur zu SMO Dünnschichtwachstum. E_D bezeichnet die Energiedichte, P den Druck, T die Temperatur und ρ den spezifischen Widerstand.	12
Tabelle 3-1: Auflistung der Auswirkungen von Temperatur T , Druck P , Energiedichte E_D und Spotgröße A_L , auf das Schichtwachstum.....	27
Tabelle 3-2: Tabellarische Auflistung von relevanten Materialeigenschaften der verwendeten Substratmaterialien. a , b und c sind die Gitterkonstanten der Materialien. a^* bezeichnet die pseudokubische Gitterkonstante für GSO.....	27
Tabelle 4-1: Auflistung relevanter Wachstumsparameter und Eigenschaften einer optimierten SMO Schicht auf GSO. Die Parameter sind: Temperatur T , Gasatmosphäre, Druck P , Gasfluss η , Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz f , Energiedichte E_D , Dicke d , Gitterkonstante entlang der Wachstumsrichtung c , spezifischer Widerstand ρ , und Oberflächenrauheit R_q	56
Tabelle 4-2: Auflistung relevanter Wachstumsparameter und Eigenschaften optimierter STO Schichten auf GSO. Die angegebenen Parameter sind: Anzahl der Lagen, Temperatur T , Gasatmosphäre, Druck P , Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz f , Energiedichte E_D und Dicke d	61
Tabelle 4-3: Auflistung relevanter Wachstumsparameter der SMO/STO/GSO Heterostrukturen. Die angegebenen Parameter sind: Anzahl der Lagen, Temperatur T , Gasatmosphäre, Gasfluss η , Druck P , Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz f , Energiedichte E_D und Oberflächenrauheit R_q	62
Tabelle 4-4: Bereiche der Wachstumsparameter Gasatmosphäre, Temperatur T , Gasfluss η , Druck P , Pulsfrequenz f und Energiedichte E_D	65
Tabelle 4-5: Auflistung relevanter Wachstumsparameter und Eigenschaften optimierter SMO Schichten auf STO/GSO-Substraten in H_2+Ar , Ar , und UHV . Die Parameter sind: Temperatur T , Gasatmosphäre, Druck P , Gasfluss η , Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz f , Energiedichte E_D , Dicke d , Gitterkonstante entlang der Wachstumsrichtung c und spezifischer Widerstand ρ	70
Tabelle 4-6: Dicke d , Gitterkonstante c , Wachstumsgeschwindigkeit v_w und spez. Widerstand ρ für SMO Schichten, gewachsen unter optimierten Bedingungen in H_2+Ar Atmosphäre auf STO/GSO-Substraten.	73
Tabelle 4-7: Ergebnisse für Dicke d , Dichte ρ und mittlere quadratische Rauheit R_q der Anpassung des Röntgenreflektogramms der 30 nm dicken SMO Schicht auf STO/GSO.	75
Tabelle 4-8: Auflistung relevanter Wachstumsparameter wie Gasatmosphäre, Temperatur T , Gasfluss η , Druck P , Pulsfrequenz f und Energiedichte E_D der betrachteten SMO Schichten sowie der Gitterkonstante c und der Dicke der Schichten.	88
Tabelle 4-9: Ergebnisse der Anpassung des temperaturabhängigen spez. Widerstands ρ der optimierten SMO Schicht auf STO/GSO in H_2+Ar Atmosphäre. R^2 ist das Bestimmtheitsmaß der Anpassung, ρ_0 ist der spezifische Restwiderstand, A , B und C sind Koeffizienten.	98
Tabelle 4-10: Auflistung von spezifischem Widerstand ρ , Dicke d , Schichtwiderstand ρ_{\square} und Transmissionsgrad T bei 550 nm und 300 nm von SMO Schichten (SMO), der Abschätzung zu SMO (SMO est.), $In_2O_3:SnO_2$ (ITO), Gold (Au), $SrVO_3$ (SVO) und $CaVO_3$ (CVO).	108
Tabelle 4-11: Auflistung relevanter Substrateigenschaften sowie der mittleren quadratischen Rauheit R_q der 240 nm dicken SMO Schichten.	111

Tabelle 4-12: Auflistung relevanter Wachstumsparameter und struktureller Eigenschaften des optimierten BST/SMO-Varaktors. Die aufgeführten Parameter sind: Temperatur T , Gasatmosphäre, Druck P , Gasfluss η , Anzahl der Pulse, Pulsfrequenz f , Energiedichte E_D , Dicke d (aus HAADF-STEM), Gitterkonstante entlang der Wachstumsrichtung c , und Gitterfehlانpassung Δ_m . Die Indizes bei STO stehen für o für oben bzw. u für unten.	114
Tabelle 5-1: Auflistung der Vor- und Nachteile des Wachstums in H_2+Ar , Ar und UHV Atmosphäre..	118
Tabelle 5-2: Daten aus dem Datenblatt [234,235] der von <i>STMicorelectronics</i> kommerziell vertriebenen state-of-the-art Varaktoren <i>Parascan™ STPTIC</i> der Firma <i>Paratek</i> im Vergleich mit den Varaktorperformanzen eines BST/SMO Varaktors. Die letzte Spalte zeigt den Stand der Varaktoren.	121

Literaturverzeichnis

- [1] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C. B. Eom, D. H. A. Blank, and M. R. Beasley, "Structure, physical properties, and applications of SrRuO₃ thin films", *Reviews of Modern Physics* 84, 253 (2012).
- [2] F. A. Guo, G. Q. Li, and W. F. Zhang, "Barium Stannate as Semiconductor Working Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells", *International Journal of Photoenergy* (2010).
- [3] A. S. Bhalla, R. Y. Guo, and R. Roy, "The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology", *Materials Research Innovations* 4, 3 (2000).
- [4] D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen, "A thin film approach to engineering functionality into oxides", *Journal of the American Ceramic Society* 91, 2429 (2008).
- [5] T. Yajima, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "A heteroepitaxial perovskite metal-base transistor", *Nature Materials* 10, 198 (2011).
- [6] G. Subramanyam, M. W. Cole, N. X. Sun *et al.*, "Challenges and opportunities for multi-functional oxide thin films for voltage tunable radio frequency/microwave components", *Journal of Applied Physics* 114, 35, 191301 (2013).
- [7] I. Nagai, N. Shirakawa, S. Ikeda, R. Iwasaki, H. Nishimura, and M. Kosaka, "Highest conductivity oxide SrMoO₃ grown by a floating-zone method under ultralow oxygen partial pressure", *Applied Physics Letters* 87 (2005).
- [8] U. Steiner and W. Reichelt, "Chemischer transport terndrer oxide in den systemen Ca/Mo/O und Sr/Mo/O", *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* 632, 1257 (2006).
- [9] E. Mikheev, A. P. Kajdos, A. J. Hauser, and S. Stemmer, "Electric field-tunable Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films with high figures of merit grown by molecular beam epitaxy", *Applied Physics Letters* 101 (2012).
- [10] A. Vorobiev, P. Rundqvist, K. Khamchane, and S. Gevorgian, "Silicon substrate integrated high Q-factor parallel-plate ferroelectric varactors for microwave/millimeterwave applications", *Applied Physics Letters* 83, 3144 (2003).
- [11] S. Gevorgian, A. Vorobiev, D. Kuylenstierna, A. Deleniv, S. Abadei, A. Eriksson, and P. Rundqvist, "Silicon substrate integrated ferroelectric microwave components", *Integrated Ferroelectrics* 66, 125 (2004).
- [12] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng *et al.*, "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications", *Journal of Applied Physics* 100, 051606 (2006).
- [13] R. Schafrank, S. Payan, M. Maglione, and A. Klein, "Barrier height at (Ba,Sr)TiO₃/Pt interfaces studied by photoemission", *Physical Review B* 77 (2008).
- [14] R. Schafrank, A. Gier, A. G. Balogh, T. Enz, Y. L. Zheng, P. Scheele, R. Jakoby, and A. Klein, "Influence of sputter deposition parameters on the properties of tunable barium strontium titanate thin films for microwave applications", *Journal of the European Ceramic Society* 29, 1433 (2009).
- [15] S. Gevorgian, *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems: Physics, Modeling, Fabrication and Measurements* (Springer Science & Business Media, 2009).
- [16] S. Gevorgian, "Agile microwave devices", *Microwave Magazine, IEEE* 10, 93 (2009).
- [17] G. Subramanyam, M. W. Cole, N. X. Sun *et al.*, "Challenges and opportunities for multi-functional oxide thin films for voltage tunable radio frequency/microwave components", *Journal of Applied Physics* 114, 191301 (2013).

-
- [18] P. Rundqvist, A. Vorobiev, S. Gevorgian, K. Khamchane, and Z. Ivanov, "dc and microwave resistivities of SrRuO₃ films deposited on SrTiO₃", *Journal of Applied Physics* 93, 1291 (2003).
- [19] K. Khamchane, A. Vorobiev, T. Claeson, and S. Gevorgian, "Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ thin-film varactors on SrRuO₃ bottom electrode", *Journal of Applied Physics* 99 (2006).
- [20] L. Alff, P. Komissinskiy, A. Radetinac, T. Sirman, and M. Vafaei, "The role of cationic and anionic point defects in pulsed laser deposition of perovskites", *Journal of Physics D-Applied Physics* 47 (2014).
- [21] M. Huijben, L. W. Martin, Y. H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and R. Ramesh, "Critical thickness and orbital ordering in ultrathin La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films", *Physical Review B* 78 (2008).
- [22] S. Madhukar, S. Aggarwal, A. M. Dhote, R. Ramesh, A. Krishnan, D. Keeble, and E. Poindexter, "Effect of oxygen stoichiometry on the electrical properties of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ electrodes", *Journal of Applied Physics* 81, 3543 (1997).
- [23] D. Oka, Y. Hirose, S. Nakao, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Intrinsic high electrical conductivity of stoichiometric SrNbO₃ epitaxial thin films", *Physical Review B* 92 (2015).
- [24] L. Zhang, Y. J. Zhou, L. Guo *et al.*, "Correlated metals as transparent conductors", *Nature Materials* 15, 204 (2016).
- [25] M. W. Zhu, P. Komissinskiy, A. Radetinac, M. Vafaei, Z. J. Wang, and L. Alff, "Effect of composition and strain on the electrical properties of LaNiO₃ thin films", *Applied Physics Letters* 103 (2013).
- [26] H. Mizoguchi, K. Fukumi, N. Kitamura, T. Takeuchi, J. Hayakawa, H. Yamanaka, H. Yanagi, H. Hosono, and H. Kawazoe, "Electronic structure of polycrystalline AMoO(3) (A=Sr or Ba)", *Journal of Applied Physics* 85, 6502 (1999).
- [27] H. Mizoguchi, N. Kitamura, K. Fukumi, T. Mihara, J. Nishii, M. Nakamura, N. Kikuchi, H. Hosono, and H. Kawazoe, "Optical properties of SrMoO₃ thin film", *Journal of Applied Physics* 87, 4617 (2000).
- [28] R. Martinez-Coronado, J. A. Alonso, and M. T. Fernandez-Diaz, "Neutron diffraction study of the low-temperature transitions in the SrMo_{0.9}Co_{0.1}O₃ oxide", *Journal of Alloys and Compounds* 644, 770 (2015).
- [29] Z. H. Du, H. L. Zhao, C. Y. Yang, Y. N. Shen, C. L. Yan, and Y. Zhang, "Optimization of strontium molybdate based composite anode for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources* 274, 568 (2015).
- [30] R. Martinez-Coronado, J. A. Alonso, and M. T. Fernandez-Diaz, "Low-temperature transitions in the SrMo_{1-x}Cr_xO_{3-δ} (x=0.1 and 0.2) perovskite system", *Journal of Alloys and Compounds* 607, 280 (2014).
- [31] R. Martinez-Coronado, J. A. Alonso, A. Aguadero, and M. T. Fernandez-Diaz, "New SrMo_{1-x}Cr_xO_{3-δ} perovskites as anodes in solid-oxide fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 4067 (2014).
- [32] P. Xiao, X. M. Ge, L. Zhang, J. M. Lee, J. Y. Wang, and X. Wang, "H₂ and CH₄ oxidation on Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} infiltrated SrMoO₃-yttria-stabilized zirconia anode for solid oxide fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 18349 (2012).
- [33] R. Martinez-Coronado, J. A. Alonso, A. Aguadero, and M. T. Fernandez-Diaz, "Optimized energy conversion efficiency in solid-oxide fuel cells implementing SrMo_{1-x}FexO_{3-δ} perovskites as anodes", *Journal of Power Sources* 208, 153 (2012).
- [34] R. Martinez-Coronado, A. Aguadero, J. A. Alonso, and M. T. Fernandez-Diaz, "Neutron diffraction and magnetic study of the low-temperature transitions in SrMo_{1-x}FexO_{3-δ}", *Materials Research Bulletin* 47, 2148 (2012).
- [35] B. H. Smith and M. D. Gross, "A Highly Conductive Oxide Anode for Solid Oxide Fuel Cells", *Electrochemical and Solid State Letters* 14, B1 (2011).

-
- [36] J. Kubo and W. Ueda, "Catalytic behavior of AMoO(x) (A = Ba, Sr) in oxidation of 2-propanol", *Materials Research Bulletin* 44, 906 (2009).
- [37] A. Radetinac, Diplomarbeit, "Dünnschichtwachstum von SrMoO₃ mittels gepulster Laserablation (PLD) zur Anwendung als Elektrodenmaterial für Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ Varaktoren", Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [38] A. Radetinac, K. S. Takahashi, L. Alff, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Single-Crystalline CaMoO₃ and SrMoO₃ Films Grown by Pulsed Laser Deposition in a Reductive Atmosphere", *Applied Physics Express* 3, 073003 (2010).
- [39] C. Hahn, Bachelorarbeit, "Construction of a high temperature resistivity measurement setup and investigation of oxidation stability of SrMoO₃ thin films", Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [40] N. Kaiser, Bachelorarbeit, "Reproduzierbarkeit des SrMoO₃ Schichtwachstums mittels gepulster Laserablation", Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [41] A. Janisek, Bachelorarbeit, "SrMoO₃ Dünnschichten auf behandelten MgO Substraten", Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [42] J. G. He, C. Franchini, and J. M. Rondinelli, "Lithium Niobate-Type Oxides as Visible Light Photovoltaic Materials", *Chemistry of Materials* 28, 25 (2016).
- [43] I. Grinberg, D. V. West, M. Torres *et al.*, "Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials", *Nature* 503, 509 (2013).
- [44] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. W. Chu, and Y. Yang, "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells", *Applied Physics Letters* 88 (2006).
- [45] Y. Z. Jiang, M. J. Hu, D. Zhang, T. Z. Yuan, W. P. Sun, B. Xu, and M. Yan, "Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes", *Nano Energy* 5, 60 (2014).
- [46] D. N. Qian, B. Xu, H. M. Cho, T. Hatsukade, K. J. Carroll, and Y. S. Meng, "Lithium Lanthanum Titanium Oxides: A Fast Ionic Conductive Coating for Lithium-Ion Battery Cathodes", *Chemistry of Materials* 24, 2744 (2012).
- [47] S. X. Zhuang, J. X. Lv, M. Lu, Y. M. Liu, and X. B. Chen, "Preparation and Applications of Perovskite-Type Oxides as Electrode Materials for Solid Oxide Fuel Cell and Metal-Air Battery", *Progress in Chemistry* 27, 436 (2015).
- [48] C. Gaudillere, L. Olivier, P. Vernoux, C. M. Zhang, Z. P. Shao, and D. Farrusseng, "Alternative perovskite materials as a cathode component for intermediate temperature single-chamber solid oxide fuel cell", *Journal of Power Sources* 195, 4758 (2010).
- [49] M. F. Hsu, L. J. Wu, J. M. Wu, Y. H. Shiu, and K. F. Lin, "Solid oxide fuel cell fabricated using all-perovskite materials", *Electrochemical and Solid State Letters* 9, A193 (2006).
- [50] S. J. Skinner, "Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes", *International Journal of Inorganic Materials* 3, 113 (2001).
- [51] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, "Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges", *Advanced Materials* 21, 2632 (2009).
- [52] A. Sawa, "Resistive switching in transition metal oxides", *Materials Today* 11, 28 (2008).
- [53] A. Tombak, J. P. Maria, F. Ayguavives, Z. Jin, G. T. Stauf, A. I. Kingon, and A. Mortazawi, "Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for RF and microwave applications", *IEEE Microwave and Wireless Components Letters* 12, 3 (2002).
- [54] V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, and W. H. Zachariasen, "Geochemical distribution law of the elements", *Skr. Norske Vidensk. Akad.* (1926).
- [55] A. M. Glazer, "Simple Ways of Determining Perovskite Structures", *Acta Crystallographica Section A* 31, 756 (1975).
- [56] A. M. Glazer, "Classification of Tilted Octahedra in Perovskites", *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 28, 3384 (1972).

-
- [57] R. Tamazyan and S. Van Smaalen, "Quantitative description of the tilt of distorted octahedra in ABX₃ structures", *Acta Crystallographica Section B* 63, 190 (2007).
- [58] H. Y. Hwang, A. Ohtomo, D. A. Muller, and J. L. Grazul, "Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices", *Nature* 419, 378 (2002).
- [59] H. Y. Hwang and A. Ohtomo, "A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface", *Nature* 427, 423 (2004).
- [60] R. Ramesh and N. A. Spaldin, "Multiferroics: progress and prospects in thin films", *Nature Materials* 6, 21 (2007).
- [61] D. G. Schlom and C. H. Ahn, "MATERIALS SCIENCE Clear leap for superconductors", *Nature* 456, 582 (2008).
- [62] R. Ramesh, "FERROELECTRICS A new spin on spintronics", *Nature Materials* 9, 380 (2010).
- [63] R. Ramesh, "MAGNETOELECTRICS Making metallic memories", *Nature Nanotechnology* 5, 761 (2010).
- [64] S. H. Baek and C. B. Eom, "Epitaxial integration of perovskite-based multifunctional oxides on silicon", *Acta Materialia* 61, 2734 (2013).
- [65] C. B. Eom and J. L. MacManus-Driscoll, "Preface for Special Topic: Frontiers in Oxides: Properties and Electronic Applications", *Apl Materials* 3 (2015).
- [66] X. Zhang, L. Zhang, J. D. Perkins, and A. Zunger, "Intrinsic Transparent Conductors without Doping", *Physical Review Letters* 115, 176602 (2015).
- [67] J. H. Van Vleck, "Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group", *Physical Review* 41, 208 (1932).
- [68] H. A. Jahn and E. Teller, "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 161, 220 (1937).
- [69] R. Scherwitzl, S. Gariglio, M. Gabay, P. Zubko, M. Gibert, and J. M. Triscone, "Metal-Insulator Transition in Ultrathin LaNiO₃ Films", *Physical Review Letters* 106 (2011).
- [70] A. V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser *et al.*, "Dimensionality Control of Electronic Phase Transitions in Nickel-Oxide Superlattices", *Science* 332, 937 (2011).
- [71] M. W. Zhu, P. Komissinskiy, A. Radetinac, Z. J. Wang, and L. Alff, "Joint effect of composition and strain on the anomalous transport properties of LaNiO₃ films", *Journal of Applied Physics* 117 (2015).
- [72] H. D. Megaw, "CRYSTAL STRUCTURE OF DOUBLE OXIDES OF THE PEROVSKITE TYPE", *Proceedings of the Physical Society of London* 58, 133 (1946).
- [73] K. L. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure", *Nature* 395, 677 (1998).
- [74] Y. Krockenberger, K. Mogare, M. Reehuis *et al.*, "Sr₂CrOsO₆: End point of a spin-polarized metal-insulator transition by 5d band filling", *Physical Review B* 75, 4, 020404 (2007).
- [75] J. B. Philipp, P. Majewski, D. Reisinger, S. Geprags, M. Opel, A. Erb, L. Alff, and R. Gross, "Magnetoresistance and magnetic properties of the double perovskites", *Acta Physica Polonica A* 105, 7 (2004).
- [76] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, "Metal-insulator transitions", *Reviews of Modern Physics* 70, 1039 (1998).
- [77] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, in *Electronic Conduction in Oxides* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000), pp. 5-55.
- [78] J. H. Jeon, "Effect of SrTiO₃ concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃", *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1045 (2004).

-
- [79] H. T. Evans, "An X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate", *Acta Crystallographica* 14, 1019 (1961).
- [80] H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, and D. H. Lowndes, "Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices", *Nature* 433, 395 (2005).
- [81] J. Chakhalian, J. W. Freeland, H. U. Habermeier, G. Cristiani, G. Khaliullin, M. van Veenendaal, and B. Keimer, "Orbital reconstruction and covalent bonding at an oxide interface", *Science* 318, 1114 (2007).
- [82] J. Mannhart and D. G. Schlom, "Oxide Interfaces-An Opportunity for Electronics", *Science* 327, 1607 (2010).
- [83] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, in *Electronic Conduction in Oxides* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000), pp. 57-118.
- [84] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C.-B. Eom, D. H. A. Blank, and M. R. Beasley, "Structure, physical properties, and applications of SrRuO_3 thin films", *Reviews of Modern Physics* 84, 253 (2012).
- [85] R. Scholder and L. Brixner, "UBER ERDALKALI-MOLYBDATE, ERDALKALI-WOLFRAMATE UND WERTIGKEITSSTUFEN-URANATE DER WERTIGKEITSSTUFEN-(IV), WERTIGKEITSSTUFEN-(V) UND WERTIGKEITSSTUFEN-(VI)", *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete* 10, 178 (1955).
- [86] E. Gurmen, E. Daniels, and J. S. King, "Crystal Structure Refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and BaWO_4 by Neutron Diffraction", *Journal of Chemical Physics* 55, 1093 (1971).
- [87] R. B. Macquart, B. J. Kennedy, and M. Avdeev, "Neutron diffraction study of phase transitions in perovskite-type strontium molybdate SrMoO_3 ", *Journal of Solid State Chemistry* 183, 250 (2010).
- [88] L. H. Brixner, "X-Ray Study and Electrical Properties of the System $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MoO}_3$ ", *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* 14, 225 (1960).
- [89] G. J. McCarthy and C. E. Gooden, "Compound Formation in System Sr-Mo-O", *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* 35, 2669 (1973).
- [90] K. Kamata, T. Nakamura, and T. Sata, "Valence stability of molybdenum in alkaline earth molybdates", *Materials Research Bulletin* 10, 373 (1975).
- [91] S. Hayashi, R. Aoki, and T. Nakamura, "Metallic conductivity in perovskite-type compounds AMoO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) down to 2.5K", *Materials Research Bulletin* 14, 409 (1979).
- [92] B. Lindblom and E. Rosen, "Solid-State Emf-Measurements and Phase Studies in the System Sr/Mo-O in the Temperature-Range 1200-1600-K", *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry* 40, 452 (1986).
- [93] S. Dash, Z. Singh, R. Prasad, and D. D. Sood, "The Standard Molar Gibbs Free-Energy of Formation of $\text{SrMoO}_3(\text{S})$ ", *Journal of Alloys and Compounds* 201, 99 (1993).
- [94] T. Maekawa, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, and S. Yamanaka, "Thermal and electrical properties of perovskite-type strontium molybdate", *Journal of Alloys and Compounds* 390, 314 (2005).
- [95] Z. Singh, S. Dash, R. Prasad, and D. D. Sood, "Determination of Standard Molar Gibbs Energy of Formation of $\text{SrMoO}_4(\text{S})$ ", *Journal of Alloys and Compounds* 215, 303 (1994).
- [96] S. Dash, Z. Singh, V. Venugopal, and D. D. Sood, "Phase diagram of strontium-molybdenum-oxygen", *High Temperatures-High Pressures* 31, 153 (1999).
- [97] N. Shirakawa and S. I. Ikeda, "Phase-relations study of Sr-Mo-O system for new superconductors search", *Physica C: Superconductivity* 341, 783 (2000).
- [98] P. Schmidt, Habilitation, "Thermodynamische Analyse der Existenzbereiche fester Phasen - Prinzipien der Syntheseplanung in der anorganischen Festkörperchemie", Technische Universität Dresden, 2007.

-
- [99] I. C. Lekshmi, A. Gayen, and M. S. Hegde, "The effect of strain on nonlinear temperature dependence of resistivity in SrMoO₃ and SrMoO₃-N-x(x) films", *Materials Research Bulletin* 40, 93 (2005).
 - [100] H. H. Wang, G. Z. Yang, D. F. Cui *et al.*, "Epitaxial growth and electric characteristics of SrMoO₃ thin films", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 19, 930 (2001).
 - [101] H. H. Wang, D. F. Cui, Y. L. Zhou *et al.*, "Growth and characterization of SrMoO₃ thin films", *Journal of Crystal Growth* 226, 261 (2001).
 - [102] Y. S. Lee, J. S. Lee, T. W. Noh, D. Y. Byun, K. S. Yoo, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi, "Systematic trends in the electronic structure parameters of the 4d transition-metal oxides SrMO₃ (M=Zr, Mo, Ru, and Rh)", *Physical Review B* 67 (2003).
 - [103] S. Ellialtioglu, E. Mete, and R. Shaltaf, "Electronic and structural properties of a 4d perovskite: Cubic phase of SrZrO₃", *Physical Review B* 68 (2003).
 - [104] H. Abe, M. Terauchi, R. Kuzuo, and M. Tanaka, "Temperature Dependence of the Volume-Plasmon Energy in Aluminum", *Journal of Electron Microscopy* 41, 465 (1992).
 - [105] Z. L. Zhu, J. H. Gu, Y. Jia, and X. Hu, "A comparative study of electronic structure and magnetic properties of SrCrO₃ and SrMoO₃", *Physica B-Condensed Matter* 407, 1990 (2012).
 - [106] Y. Kozuka, H. Seki, T. C. Fujita *et al.*, "Epitaxially Stabilized EuMoO₃: A New Itinerant Ferromagnet", *Chemistry of Materials* 24, 3746 (2012).
 - [107] Z. L. Zhu, J. H. Gu, Y. Jia, and X. Hu, "Magnetic behavior induced by Cr doping in SrMoO₃ from first-principles studies", *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 249, 1624 (2012).
 - [108] J. F. Schooley, W. R. Hosler, and M. L. Cohen, "Superconductivity in Semiconducting SrTiO₃", *Physical Review Letters* 12, 474 (1964).
 - [109] Graniche.H and W. N. Lawless, "Temperature Dependence of Oxygen and Titanium Polarizabilities in Paraelectric SrTiO₃", *Helvetica Physica Acta* 38, 362 (1965).
 - [110] T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo, and M. Kawai, "Structure and Electronic State of the TiO₂ and SrO Terminated SrTiO₃(100) Surfaces", *Surface Science* 287, 377 (1993).
 - [111] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, "Growth mode control of the free carrier density in SrTiO₃-delta films", *Journal of Applied Physics* 102 (2007).
 - [112] T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto, and M. Lippmaa, "Defects and transport in complex oxide thin films", *Journal of Applied Physics* 103 (2008).
 - [113] L. D. Marks, A. N. Chiaramonti, F. Tran, and P. Blaha, "The small unit cell reconstructions of SrTiO₃(111)", *Surface Science* 603, 2179 (2009).
 - [114] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, "Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃", *Nature Materials* 5, 312 (2006).
 - [115] V. Metlenko, A. H. H. Ramadan, F. Gunkel, H. C. Du, H. Schraknepper, S. Hoffmann-Eifert, R. Dittmann, R. Waser, and R. A. De Souza, "Do dislocations act as atomic autobahns for oxygen in the perovskite oxide SrTiO₃?", *Nanoscale* 6, 12864 (2014).
 - [116] M. Schie, R. Waser, and R. A. De Souza, "A Simulation Study of Oxygen-Vacancy Behavior in Strontium Titanate: Beyond Nearest-Neighbor Interactions", *Journal of Physical Chemistry C* 118, 15185 (2014).
 - [117] M. Mcquarrie, "Structural Behavior in the System (Ba,Ca,Sr) TiO₃ and Its Relation to Certain Dielectric Characteristics", *Journal of the American Ceramic Society* 38, 444 (1955).
 - [118] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken, "Nucleation and Growth of Thin-Films", *Reports on Progress in Physics* 47, 399 (1984).
 - [119] G. Rijnders and D. H. A. Blank, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley & Sons, Inc., 2006), pp. 177-190.
-

-
- [120] D. L. Smith, *Thin-Film Deposition* (McGraw-Hill, Inc., Boston, Massachusetts, 1995).
- [121] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen, "A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides", *Journal of the American Ceramic Society* 91, 2429 (2008).
- [122] L. W. Martin and D. G. Schlom, "Advanced synthesis techniques and routes to new single-phase multiferroics", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16, 199 (2012).
- [123] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel, in *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* (Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009), pp. 453-486.
- [124] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel, in *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* (Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009), pp. 41-94.
- [125] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel, in *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* (Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009), pp. 155-216.
- [126] J. Brückner, in *Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*, edited by O. Brümmer *et al.* (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1979), pp. 165-184.
- [127] J. Klöber and H. A. Schneider, in *Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*, edited by O. Brümmer *et al.* (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1979), pp. 185-207.
- [128] E. Hornbogen and B. Skrotzki, in *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009), pp. 57-86.
- [129] R. J. D. Tilley, *Understanding Solids: The Science of Materials*, 2nd Edition (2013), p. ^ pp. 584.
- [130] D. Pines, in *Solid State Physics*, edited by S. Frederick, and T. David (Academic Press, 1955), pp. 367-450.
- [131] L. Colquitt, "Electrical and Thermal Resistivities of the Nonmagnetic Transition Metals with a Two-Band Model", *Journal of Applied Physics* 36, 2454 (1965).
- [132] T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda, and Y. Ishizawa, "Role of Polar Optical Phonon Scattering in Electrical Resistivities of Lab-6 and Reo-3", *Journal of Physics C-Solid State Physics* 9, 1235 (1976).
- [133] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Edition (Wiley VCH, Weinheim, 1998), Vol. 3, p. ^ pp. 880.
- [134] W. Schottky, "Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter", *Zeitschrift für Physik* 113, 367 (1939).
- [135] J. R. Waldrop, R. W. Grant, S. P. Kowalczyk, and E. A. Kraut, "Measurement of semiconductor heterojunction band discontinuities by x-ray photoemission spectroscopy", *Journal of Vacuum Science & Technology A* 3, 835 (1985).
- [136] A. Klein, "Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule", *Thin Solid Films* 520, 3721 (2012).
- [137] W. S. Choi, Z. Marton, S. Y. Jang *et al.*, "Effects of oxygen-reducing atmosphere annealing on LaMnO₃ epitaxial thin films", *Journal of Physics D-Applied Physics* 42 (2009).
- [138] Z. Marton, S. S. A. Seo, T. Egami, and H. N. Lee, "Growth control of stoichiometry in LaMnO₃ epitaxial thin films by pulsed laser deposition", *Journal of Crystal Growth* 312, 2923 (2010).
- [139] A. Radetnăc, K. S. Takahashi, L. Alff, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Single-crystalline Sr₂MoO₄ films as prepared by pulsed laser deposition", *Journal of Crystal Growth* 322, 38 (2011).

-
- [140] L. M. Doeswijk, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, "Pulsed laser deposition: metal versus oxide ablation", *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 78, 263 (2004).
- [141] M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi, and H. Koinuma, "Growth mode mapping of SrTiO₃ epitaxy", *Applied Physics Letters* 76, 2439 (2000).
- [142] D. H. A. Blank, G. Koster, G. Rijnders, E. van Setten, P. Slycke, and H. Rogalla, "Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition", *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 69, S17 (1999).
- [143] X. D. Zhu, W. D. Si, X. X. Xi, and Q. D. Jiang, "Oxidation kinetics in SrTiO₃ homoepitaxy on SrTiO₃(001)", *Applied Physics Letters* 78, 460 (2001).
- [144] H. L. Huang, Z. L. Luo, Y. J. Yang, M. M. Yang, H. B. Wang, G. Q. Pan, Y. L. Lu, and C. Gao, "The effect of growth oxygen pressure on the metal-insulator transition of ultrathin Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO₃-delta epitaxial films", *RSC Advances* 4, 55082 (2014).
- [145] P. M. Ossi and A. Bailini, "Cluster growth in an ablation plume propagating through a buffer gas", *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 93, 645 (2008).
- [146] S. Amoroso, A. Sambri, and X. Wang, "Plume expansion dynamics during laser ablation of manganates in oxygen atmosphere", *Applied Surface Science* 253, 7696 (2007).
- [147] T. Ohnishi and K. Takada, "Epitaxial Thin-Film Growth of SrRuO₃, Sr₃Ru₂O₇, and Sr₂RuO₄ from a SrRuO₃ Target by Pulsed Laser Deposition", *Applied Physics Express* 4 (2011).
- [148] S. Fahler and H. U. Krebs, "Calculations and experiments of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation of metals", *Applied Surface Science* 96-8, 61 (1996).
- [149] T. Ohnishi, M. Lippmaa, T. Yamamoto, S. Meguro, and H. Koinuma, "Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition", *Applied Physics Letters* 87 (2005).
- [150] C. Xu, S. Wicklein, A. Sambri, S. Amoroso, M. Moors, and R. Dittmann, "Impact of the interplay between nonstoichiometry and kinetic energy of the plume species on the growth mode of SrTiO₃ thin films", *Journal of Physics D-Applied Physics* 47, 11, 034009 (2014).
- [151] L. Qiao, K. H. L. Zhang, M. E. Bowden *et al.*, "The Impacts of Cation Stoichiometry and Substrate Surface Quality on Nucleation, Structure, Defect Formation, and Intermixing in Complex Oxide Heteroepitaxy-LaCrO₃ on SrTiO₃(001)", *Advanced Functional Materials* 23, 2953 (2013).
- [152] D. J. Keeble, S. Wicklein, L. Jin, C. L. Jia, W. Egger, and R. Dittmann, "Nonstoichiometry accommodation in SrTiO₃ thin films studied by positron annihilation and electron microscopy", *Physical Review B* 87, 11, 195409 (2013).
- [153] S. Wicklein, A. Sambri, S. Amoroso, X. Wang, R. Bruzzese, A. Koehl, and R. Dittmann, "Pulsed laser ablation of complex oxides: The role of congruent ablation and preferential scattering for the film stoichiometry", *Applied Physics Letters* 101, 5, 131601 (2012).
- [154] H. N. Lee, S. S. A. Seo, W. S. Choi, and C. M. Rouleau, "Growth control of oxygen stoichiometry in homoepitaxial SrTiO₃ films by pulsed laser epitaxy in high vacuum", *Scientific Reports* 6, 7, 19941 (2016).
- [155] J. B. Nelson and D. P. Riley, "An Experimental Investigation of Extrapolation Methods in the Derivation of Accurate Unit-Cell Dimensions of Crystals", *Proceedings of the Physical Society of London* 57, 160 (1945).
- [156] R. Eason, *Pulsed laser deposition of thin films : applications-led growth of functional materials* (Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2007).
- [157] W. Braun, *Applied RHEED : reflection high-energy electron diffraction during crystal growth* (Springer, Berlin ; New York, 1999), *Springer tracts in modern physics*, 154.
- [158] Schematic drawing of a typical XPS setup, (Müller, F.) <http://jacobs.physik.uni-saarland.de/english/instrumentation/uhrv1.htm> (Accessed 20.3. 2016).

-
- [159] W. F. S. J. F. Moulder, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer Corp., 1992).
- [160] M. Henzler and W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers (Teubner Verlag, 1994).
- [161] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, "Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative-Analysis by Electron-Spectroscopy for Chemical-Analysis", Surface and Interface Analysis 3, 211 (1981).
- [162] J. L. Hutter and J. Bechhoefer, "Calibration of Atomic-Force Microscope Tips", Review of Scientific Instruments 64, 1868 (1993).
- [163] S. S. M and S. M. V, "Scanning Probe Microscopy", IEEE Control Systems 28, 65 (2008).
- [164] The Highs and Lows of Resistance Measurements: Can You Trust Your Test? Pt. 2, http://www.eeweb.com/blog/jonathan_tucker/the-highs-and-lows-of-resistance-measurements-can-you-trust-your-test-pt.-2 (2013).
- [165] T. I. (Ed.), Numerical Technique for Microwave and Millimeter-Wave Passive Circuits (John Wiley and Sons, New York, 1989), p. ^ pp. 720.
- [166] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, (Thieme Verlag, 2011).
- [167] P. Kubelka and F. Munk, "Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche", Zeitschrift für Technische Physik 12, 593 (Zeitschrift für Technische Physik).
- [168] G. Schwend, (WILEY-VCH Verlag und GmbH & Co KGaA, 2008).
- [169] H. E. Bennett, M. Silver, and E. J. Ashley, "Infrared Reflectance of Aluminum Evaporated in Ultra-High Vacuum", Journal of the Optical Society of America 53, 1089 (1963).
- [170] G. Hass and J. E. Waylonis, "Optical Constants and Reflectance and Transmittance of Evaporated Aluminum in the Visible and Ultraviolet*", Journal of the Optical Society of America 51, 719 (1961).
- [171] K. Haule, C. H. Yee, and K. Kim, "Dynamical mean-field theory within the full-potential methods: Electronic structure of CeIrIn₅, CeCoIn₅, and CeRhIn₅", Physical Review B 81 (2010).
- [172] K. Haule, "Quantum Monte Carlo impurity solver for cluster dynamical mean-field theory and electronic structure calculations with adjustable cluster base", Physical Review B 75, 155113 (2007).
- [173] U. Schubert and N. Hüsing, Synthesis of Inorganic Materials (Wiley-VCH, Weinheim, 2000), 1 edn.
- [174] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, "Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal-Surface", Science 266, 1540 (1994).
- [175] G. Koster, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, "Surface morphology determined by (001) single-crystal SrTiO₃ termination", Physica C: Superconductivity 339, 215 (2000).
- [176] R. Dirsyte, J. Schwarzkopf, G. Wagner, R. Fornari, J. Lienemann, M. Busch, and H. Winter, "Thermal-induced change in surface termination of DyScO₃(110)", Surface Science 604, L55 (2010).
- [177] J. E. Kleibeuker, G. Koster, W. Siemons *et al.*, "Atomically Defined Rare-Earth Scandate Crystal Surfaces", Advanced Functional Materials 20, 3490 (2010).
- [178] S. Benedetti, P. Torelli, P. Luches, E. Gualtieri, A. Rota, and S. Valeri, "Preparation and characterization of MgO stepped surfaces", Surface Science 601, 2636 (2007).
- [179] M. Bonholzer, M. Lorenz, and M. Grundmann, "Layer-by-layer growth of TiN by pulsed laser deposition on in-situ annealed (100) MgO substrates", physica status solidi (a) 211, 2621 (2014).
- [180] A. F. Degardin, F. Houze, and A. J. Kreisler, "MgO substrate surface optimization for YBaCuO thin film growth", IEEE Transactions on Applied Superconductivity 13, 2721 (2003).

-
- [181] A. Katrib, D. Mey, and G. Maire, "Molybdenum and tungsten dioxides, XO_2 ($\text{X}=\text{Mo}, \text{W}$), as reforming catalysts for hydrocarbon compounds", *Catalysis Today* 65, 179 (2001).
- [182] A. Katrib, J. W. Sobczak, M. Krawczyk, L. Zommer, A. Benadda, A. Jablonski, and G. Maire, "Surface studies and catalytic properties of the bifunctional bulk MoO_2 system", *Surface and Interface Analysis* 34, 225 (2002).
- [183] O. Marin-Flores, L. Scudiero, and S. Ha, "X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy studies of MoO_2 as catalyst for the partial oxidation of isooctane", *Surface Science* 603, 2327 (2009).
- [184] J. Santiso, A. Figueras, and J. Fraxedas, "Thin films of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ grown by pulsed laser deposition: preparation and characterization", *Surface and Interface Analysis* 33, 676 (2002).
- [185] H. Jalili, N. F. Heinig, and K. T. Leung, "X-ray photoemission study of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and SrMoO_4 films epitaxially grown on $\text{MgO}(001)$: Near-surface chemical-state composition analysis", *Physical Review B* 79 (2009).
- [186] D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, J. C. Ruiz-Morales, M. Gabas, P. Nunez, M. A. G. Aranda, and J. R. Ramos-Barrado, "Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ -delta as SOFC anode", *Solid State Ionics* 180, 1672 (2010).
- [187] D. O. Scanlon, G. W. Watson, D. J. Payne, G. R. Atkinson, R. G. Egdell, and D. S. L. Law, "Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2 ", *Journal of Physical Chemistry C* 114, 4636 (2010).
- [188] N. Beatham, P. A. Cox, R. G. Egdell, and A. F. Orchard, "Core photoelectron spectra of narrow-band metallic materials", *Chemical Physics Letters* 69, 479 (1980).
- [189] B. W. Veal and A. P. Paulikas, "X-RAY-PHOTOELECTRON FINAL-STATE SCREENING IN TRANSITION-METAL COMPOUNDS", *Physical Review Letters* 51, 1995 (1983).
- [190] B. W. Veal and A. P. Paulikas, "FINAL-STATE SCREENING AND CHEMICAL-SHIFTS IN PHOTOELECTRON-SPECTROSCOPY", *Physical Review B* 31, 5399 (1985).
- [191] H.-D. Kim, H.-J. Noh, K. H. Kim, and S. J. Oh, "Core-Level X-Ray Photoemission Satellites in Ruthenates: A New Mechanism Revealing The Mott Transition", *Physical Review Letters* 93, 126404 (2004).
- [192] M. A. Vanveenendaal and G. A. Sawatzky, "NONLOCAL SCREENING EFFECTS IN 2P X-RAY PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY CORE-LEVEL LINE-SHAPES OF TRANSITION-METAL COMPOUNDS", *Physical Review Letters* 70, 2459 (1993).
- [193] K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani *et al.*, "Nature of the well screened state in hard X-ray Mn 2p core-level photoemission measurements of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films", *Physical Review Letters* 93, 236401 (2004).
- [194] Z. Liao, M. Huijben, Z. Zhong *et al.*, "Controlled lateral anisotropy in correlated manganite heterostructures by interface-engineered oxygen octahedral coupling", *Nat Mater* 15, 425 (2016).
- [195] R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa, and H. Kurata, "Atomic level observation of octahedral distortions at the perovskite oxide heterointerface", *Scientific Reports* 3, 2214 (2013).
- [196] M. Huijben, A. Brinkman, G. Koster, G. Rijnders, H. Hilgenkamp, and D. H. A. Blank, "Structure-Property Relation of $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ Interfaces", *Advanced Materials* 21, 1665 (2009).
- [197] R. Pentcheva and A. E. Pickett, "Electronic phenomena at complex oxide interfaces: insights from first principles", *Journal of Physics-Condensed Matter* 22 (2010).
- [198] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, and J. M. Triscone, "Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures", *Annual Review of Condensed Matter Physics*, Vol 2 2, 141 (2011).
- [199] H. H. Chen, A. M. Kolpak, and S. Ismail-Beigi, "Electronic and Magnetic Properties of $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ Interfaces from First Principles", *Advanced Materials* 22, 2881 (2010).

-
- [200] D. Kan, R. Aso, R. Sato, M. Haruta, H. Kurata, and Y. Shimakawa, "Tuning magnetic anisotropy by interfacially engineering the oxygen coordination environment in a transition metal oxide", *Nat Mater* 15, 432 (2016).
- [201] W. H. Gong, H. Yun, Y. B. Ning, J. E. Greedan, W. R. Datars, and C. V. Stager, "Oxygen-Deficient SrTiO_{3-x} , $x = 0.28, 0.17$, and 0.08 - Crystal-Growth, Crystal-Structure, Magnetic, and Transport-Properties", *Journal of Solid State Chemistry* 90, 320 (1991).
- [202] H. N. Lee, S. S. Ambrose Seo, W. S. Choi, and C. M. Rouleau, "Growth control of oxygen stoichiometry in homoepitaxial SrTiO_3 films by pulsed laser epitaxy in high vacuum", *Scientific Reports* 6, 19941 (2016).
- [203] S. A. Lee, H. Jeong, S. Woo *et al.*, "Phase transitions via selective elemental vacancy engineering in complex oxide thin films", *Scientific Reports* 6, 23649 (2016).
- [204] J. H. Song, T. Susaki, and H. Y. Hwang, "Enhanced thermodynamic stability of epitaxial oxide thin films", *Advanced Materials* 20, 2528 (2008).
- [205] R. I. Barabash, W. Donner, and H. Dosch, "X-ray scattering from misfit dislocations in heteroepitaxial films: The case of $\text{Nb}(110)$ on Al_2O_3 ", *Applied Physics Letters* 78, 443 (2001).
- [206] H. Wadati, J. Mravlje, K. Yoshimatsu *et al.*, "Photoemission and DMFT study of electronic correlations in SrMoO_3 : Effects of Hund's rule coupling and possible plasmonic sideband", *Physical Review B* 90 (2014).
- [207] R. P. Borges, W. Guichard, J. G. Lunney, J. M. D. Coey, and F. Ott, "Magnetic and electric "dead" layers in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ thin films", *Journal of Applied Physics* 89, 3868 (2001).
- [208] M. Schultz, S. Levy, J. W. Reiner, and L. Klein, "Magnetic and transport properties of epitaxial films of SrRuO_3 in the ultrathin limit", *Physical Review B* 79, 125444 (2009).
- [209] R. A. De Souza, "Oxygen Diffusion in SrTiO_3 and Related Perovskite Oxides", *Advanced Functional Materials* 25, 6326 (2015).
- [210] J. J. Yeh and I. Lindau, "Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ ", *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32, 1 (1985).
- [211] J. Robertson and C. W. Chen, "Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate", *Applied Physics Letters* 74, 1168 (1999).
- [212] H. L. Harald Ibach, in *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009), pp. 21-50.
- [213] R. Hesse, Dissertation, "Verbesserung der qualitativen und quantitativen Analyse von Photoelektronenspektren und deren Verifizierung mittels mathematisch-numerischer Verfahren", Universität Leipzig, 2006.
- [214] M. Takizawa, H. Wadati, K. Tanaka *et al.*, "Photoemission from buried interfaces in $\text{SrTiO}_3/\text{LaTiO}_3$ superlattices", *Physical Review Letters* 97 (2006).
- [215] V. V. Atuchin, V. G. Kesler, N. V. Pervukhina, and Z. Zhang, "Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 152, 18 (2006).
- [216] L. Craco, M. S. Laad, S. Leoni, and E. Muller-Hartmann, "Insulator-metal transition in the doped $3d(1)$ transition metal oxide LaTiO_3 ", *Physical Review B* 70 (2004).
- [217] H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity", *Journal of Applied Physics* 48, 4729 (1977).
- [218] A. Radetinac, J. Zimmermann, K. Hoyer, H. Zhang, P. Komissinskiy, and L. Alff, "Optical properties of single crystalline SrMoO_3 thin films", *Journal of Applied Physics* 119, 055302 (2016).
- [219] T. Tomio, H. Miki, H. Tabata, T. Kawai, and S. Kawai, "Control of electrical conductivity in laser deposited SrTiO_3 thin films with Nb doping", *Journal of Applied Physics* 76, 5886 (1994).

-
- [220] K. A. Yates, L. F. Cohen, C. Watine *et al.*, "Comparison of dc and microwave resistivity in polycrystalline $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ samples: Influence of Y at grain boundaries", *Journal of Applied Physics* 88, 4703 (2000).
- [221] A. Mani, M. Nikfalazar, F. Muench *et al.*, "Wet-chemical etching of SrMoO_3 thin films", *Materials Letters* 184, 173 (2016).
- [222] D. G. Schlom and J. H. Haeni, "A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics", *MRS Bulletin* 27, 198 (2002).
- [223] N. Laman and D. Grischkowsky, "Terahertz conductivity of thin metal films", *Applied Physics Letters* 93, 051105 (2008).
- [224] W. Heinrich, "Quasi-Tem Description of Mmic Coplanar Lines Including Conductor-Loss Effects", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 41, 45 (1993).
- [225] K. L. Hoyer, Bachelorarbeit, "Optische Eigenschaften von kristallinen SrMoO_3 -Dünnschichten", Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [226] S. G. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson *et al.*, "Dielectric functions and optical bandgaps of high-K dielectrics for metal-oxide-semiconductor field-effect transistors by far ultraviolet spectroscopic ellipsometry", *Journal of Applied Physics* 91, 4500 (2002).
- [227] G. Lucovsky, J. G. Hong, C. C. Fulton, Y. Zou, R. J. Nemanich, H. Ade, D. G. Scholm, and J. L. Freeouf, "Spectroscopic studies of metal high-k dielectrics: transition metal oxides and silicates, and complex rare earth/transition metal oxides", *Physica Status Solidi B-Basic Research* 241, 2221 (2004).
- [228] H. A. Hopper, J. Le, J. Cheng, T. Weller, R. Marschall, J. Z. Bloh, D. E. Macphee, A. Folli, and A. C. McLaughlin, "An investigation of the optical properties and water splitting potential of the coloured metallic perovskites $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MoO}_3$ ", *Journal of Solid State Chemistry* 234, 87 (2016).
- [229] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si", *Materials Research Bulletin* 3, 37 (1968).
- [230] T. A. F. König, P. A. Ledin, J. Kerszulis, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, J. R. Reynolds, and V. V. Tsukruk, "Electrically Tunable Plasmonic Behavior of Nanocube-Polymer Nanomaterials Induced by a Redox-Active Electrochromic Polymer", *Acs Nano* 8, 6182 (2014).
- [231] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices", *Applied Optics* 37, 5271 (1998).
- [232] A. F. Mayadas and M. Shatzkes, "Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films - Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces", *Physical Review B* 1, 1382 (1970).
- [233] A. F. Mayadas, M. Shatzkes, and Chaudhar.P, "Electron Scattering at Grain-Boundaries in Thin Metal Films", *Bulletin of the American Physical Society* 15, 252 (1970).
- [234] Parascan™ tunable integrated capacitor STPTIC-27G2, <http://www.st.com/st-web-ui/static/active/en/resource/technical/document/datasheet/DM00217084.pdf>.
- [235] Parascan™ tunable integrated capacitor, <http://www.st.com/st-web-ui/static/active/en/resource/technical/document/datasheet/DM00067231.pdf>.
- [236] G. Subramanyam, M. W. Cole, N. X. Sun *et al.*, "Challenges and opportunities for multi-functional oxide thin films for voltage tunable radio frequency/microwave components", *Journal of Applied Physics* 114, 191301, 191301 (2013).
- [237] K. Khamchane, A. Vorobiev, T. Claeson, and S. Gevorgian, " $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ thin-film varactors on SrRuO_3 bottom electrode", *Journal of Applied Physics* 99, 034103 (2006).
- [238] R. AL-Hamadany, J. P. Goss, P. R. Briddon, S. A. Mojarad, apos, A. G. Neill, and M. J. Rayson, "Impact of tensile strain on the oxygen vacancy migration in SrTiO_3 : Density functional theory calculations", *Journal of Applied Physics* 113, 224108 (2013).
- [239] M. Kubicek, Z. Cai, W. Ma, B. Yildiz, H. Hutter, and J. Fleig, "Tensile Lattice Strain Accelerates Oxygen Surface Exchange and Diffusion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ Thin Films", *Acs Nano* 7, 3276 (2013).

-
- [240] R. Al-Hamadany, J. P. Goss, P. R. Briddon, S. A. Mojarad, M. Al-Hadidi, apos, A. G. Neill, and M. J. Rayson, "Oxygen vacancy migration in compressively strained SrTiO₃", *Journal of Applied Physics* 113, 024108 (2013).
 - [241] P. D. Kirsch, P. Sivasubramani, J. Huang *et al.*, "Dipole model explaining high-k/metal gate field effect transistor threshold voltage tuning", *Applied Physics Letters* 92, 092901 (2008).
 - [242] J. A. Moyer, C. Eaton, and R. Engel-Herbert, "Highly Conductive SrVO₃ as a Bottom Electrode for Functional Perovskite Oxides", *Advanced Materials* 25, 3578 (2013).
 - [243] Z. Zhong and P. Hansmann, "Tuning the work function in transition metal oxides and their heterostructures", *Physical Review B* 93, 235116 (2016).

Danksagung

Die Danksagung ist in der veröffentlichten Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Lebenslauf

- Seit 09/2011 Wissenschaftliche Mitarbeit und Promotionsstudium am Fachgebiet Dünne Schichten des Fachbereiches Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt.
- 07/2011 Abschluss als **Diplom-Ingenieur** der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt.
Diplomarbeit im Fachgebiet Dünne Schichten mit Thema: „Dünnschichtwachstum von SrMoO_3 mittels gepulster Laserablation (PLD) zur Anwendung als Elektrodenmaterial für $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ Varaktoren“.
- 10/2009-03/2010 Praktikum am RIKEN Advanced Science Institute, Tokio, Japan.
Cross-correlated Materials Research Group (CMRG).
- 07/2008- 09/2009 Praktikum und anschließende Tätigkeit als Werkstudent bei der Evonik Degussa GmbH in Hanau.
Abteilung für Anorganische Materialien und Innovationsmanagement in der Nanopartikeltechnologie.
- 10/2005-07/2011 Diplomstudium der Fachrichtung Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt.

Publikationen vor Beginn der Promotion

2010

A. Radetinac, K. S. Takahashi, L. Alff, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Single-Crystalline CaMoO_3 and SrMoO_3 Films Grown by Pulsed Laser Deposition in a Reductive Atmosphere", *Applied Physics Express* 3, 073003 (2010).

2011

A. Radetinac, K. S. Takahashi, L. Alff, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Single-crystalline Sr_2MoO_4 films as prepared by pulsed laser deposition", *Journal of Crystal Growth* 322, 38 (2011).

Publikationen während der Promotion

2013

M. Vafaei, M. Baghaie Yazdi, **A. Radetinac**, G. Cherkashinin, P. Komissinskiy, and L. Alff, "Strain engineering in epitaxial $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ thin films", *Journal of Applied Physics* 113 (2013).

M. W. Zhu, P. Komissinskiy, **A. Radetinac**, M. Vafaei, Z. J. Wang, and L. Alff, "Effect of composition and strain on the electrical properties of LaNiO_3 thin films", *Applied Physics Letters* 103, 141902 (2013).

2014

L. Alff, P. Komissinskiy, **A. Radetinac**, T. Sirman, and M. Vafaei, "The role of cationic and anionic point defects in pulsed laser deposition of perovskites", *Journal of Physics D-Applied Physics* 47 (2014).

F. Muench, S. Bohn, M. Rauber T. Seidl, **A. Radetinac**, U. Kunz, S. Lauterbach, H. J. Kleebe, C. Trautmann, and W. Ensinger, "Polycarbonate activation for electroless plating by dimethylaminoborane absorption and subsequent nanoparticle deposition", *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 116, 287 (2014).

F. Muench, A. Eils, M. E. Toimil-Molares, U. H. Hossain, **A. Radetinac**, C. Stegmann, U. Kunz, S. Lauterbach, H. J. Kleebe, and W. Ensinger, "Polymer activation by reducing agent absorption as a flexible tool for the creation of metal films and nanostructures by electroless plating", *Surface & Coatings Technology* 242, 100 (2014).

A. Radetinac, A. Mani, S. Melnyk, M. Nikfalazar, J. Ziegler, Y. Zheng, R. Jakoby, L. Alff, and P. Komissinskiy, "Highly conducting SrMoO_3 thin films for microwave applications", *Applied Physics Letters* 105, 114108 (2014).

V. Shabadi, M. Major, P. Komissinskiy, M. Vafaei, **A. Radetinac**, M. B. Yazdi, W. Donner, and L. Alff, "Origin of superstructures in (double) perovskite thin films", *Journal of Applied Physics* 116 (2014).

H. Wadati, J. Mravlje, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Sugiyama, E. Ikenaga, A. Fujimori, A. Georges, **A. Radetinac**, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Photoemission and DMFT study of electronic correlations in SrMoO_3 : Effects of Hund's rule coupling and possible plasmonic sideband", *Physical Review B* 90 (2014).

2015

I. Dirba, M. BaghaieYazdi, **A. Radetinac**, P. Komissinskiy, S. Flege, O. Gutfleisch, and L. Alff, "Growth, structure, and magnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ thin films", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 379, 151 (2015).

F. Muench, B. Juretzka, S. Narayan, **A. Radetinac**, S. Flege, S. Schaefer, R. W. Stark, and W. Ensinger, "Nano- and microstructured silver films synthesised by halide-assisted electroless plating", *New Journal of Chemistry* 39, 6803 (2015).

M. W. Zhu, P. Komissinskiy, **A. Radetinac**, Z. J. Wang, and L. Alff, "Joint effect of composition and strain on the anomalous transport properties of LaNiO_3 films", *Journal of Applied Physics* 117 (2015).

2016

J. Klett, J. Ziegler, **A. Radetinac**, B. Kaiser, R. Schafer, W. Jaegermann, F. Urbain, J. P. Becker, V. Smirnov, and F. Finger, "Band engineering for efficient catalyst-substrate coupling for photoelectrochemical water splitting", *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 10751 (2016).

A. Radetinac, J. Zimmermann, K. Hoyer, H. Zhang, P. Komissinskiy, and L. Alff, "Optical properties of single crystalline SrMoO_3 thin films", *Journal of Applied Physics* 119, 055302 (2016).

A. Mani, M. Nikfalazar, F. Muench, **A. Radetinac**, Y. Zheng, A. Wiens, S. Melnyk, H. Maune, L. Alff, R. Jakoby, and P. Komissinskiy, "Wet-chemical etching of SrMoO_3 thin films", *Materials Letters* 184, 173 (2016).

Patent

A. Radetinac, A. Mani, P. Komissinskiy, L. Alff, M. Nikfalazar, "Elektrodenanordnung", Eingereicht: 12.02.2016, amt. Aktenzeichen 10 2016 102 501.1

Konferenzbeiträge

2012

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Berlin, Deutschland):

„Single-crystalline CaMoO_3 and SrMoO_3 films grown by Pulsed Laser Deposition in a reductive atmosphere“ – Posterpräsentation

„Epitaxial growth of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ on highly conductive SrMoO_3 thin films by Pulsed Laser Deposition“ – Vortrag

19th Workshop on Oxide Electronics, (Apeldoorn, Niederlande):

„Stabilization of Mo valence states in highly conducting SrMoO_3 in $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{SrMoO}_3$ thin film heterostructures“ – Posterpräsentation

2013

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Regensburg, Deutschland):

„Growth of highly conductive SrMoO_3 as lattice matched oxide electrode material for $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ based thin film heterostructures“ – Vortrag

2014

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Dresden, Deutschland):

„Highly conducting SrMoO_3 thin films for microwave applications“ – Vortrag

21st Workshop on Oxide Electronics, (Bolton Landing, New York, USA):

„Thin film growth and properties of the highest conducting perovskite oxide SrMoO_3 “ – Posterpräsentation

2015

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Berlin, Deutschland):

„Growth of highly conductive SrMoO_3 as lattice matched oxide electrode material for $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ based thin film heterostructures“ – Vortrag

22nd Workshop on Oxide Electronics, (Paris, Frankreich):

„Raising the concept of all-oxide MIM varactors from the dead“ – Posterpräsentation

2016

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Regensburg, Deutschland):
„Optical properties of single crystalline SrMoO₃ thin films“ – Vortrag

Betreuung wissenschaftlicher Arbeiten

Carola Hahn, Bachelorarbeit, „Construction of a high temperature resistivity measurement setup and investigation of oxidation stability of SrMoO₃ thin films“, (2013).

Karoline Linda Hoyer, Bachelorarbeit, „Optische Eigenschaften von kristallinen SrMoO₃-Dünnschichten“, (2014).

Aleksander Janisek, Bachelorarbeit, „SrMoO₃ Dünnschichten auf behandelten MgO Substraten“, (2015).

Nico Kaiser, Bachelorarbeit, „Reproduzierbarkeit des SrMoO₃ Schichtwachstums mittels gepulster Laserablation“, (2015).

Jing-Jia Huang, Advanced Research Lab, „PLD growth of highly conducting SrVO₃“ (2016)

Corinna Müller, Advanced Research Lab, „Study of influence on kinetics of background gas pressure and flow in SMO thin film growth“ (2016)

Lukas Zeinar, Masterarbeit, „Field Assisted Sintering of A₂B₃O₇ and AB 'O₄“ (2016)

Jing-Jia Huang, Masterarbeit, noch kein Titel (voraussichtl. 2017)

Mahdad Mohammadi, noch kein Titel (voraussichtl. 2017)

Betreuung von Vertiefungs- und Auslandspraktika von Jens Wehner, Young-Mi Kim, Andrew Stutts, Husein Skrijelj und Soumyajit Jana.

Projekte

Aus der Arbeit zu den Grundlagen der Anwendungseignung von SrMoO₃ entwickelte sich ein genehmigtes Projekt der Fördermaßnahme des Bundesministeriums für Bildung und Forschung BMBF „Validierung des Innovationspotenzials wissenschaftlicher Forschung“ (VIP+).

AKZ VIP+ 03VP01150

Titel: ALOVA (*engl.* all-oxide varactor, Varaktoren basierend auf der Kombination leitfähiger und ferroelektrischer Oxide für Anwendungen in der Mikrowellentechnik)

Projektkoordinator: Aldin Radetinac

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 14. September 2016

(Aldin Radetinac)